Studien über ternäre Systeme

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt

von

Otto Dahl
aus Hakenberg (Kr. Wipperfürth)

Mit 17 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Göttingen 1924

Leipzig :: Verlag von Leopold Voss :: 1925

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 1925.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über Pb–Zn–Sb-Legierungen.

Der Untersuchung des Dreistoffsystems Pb–Zn–Sb wurden die binären Zustandsdiagramme Pb–Zn nach ARNEMANN[1]), Pb–Sb nach GONTERMANN[2]) und Sb–Zn nach ZEMZCUZNY[3]) zugrunde gelegt. (Fig. 1 a.) Von diesen zeigt das Metallpaar Pb–Zn neben vollständiger Nichtmischbarkeit im festen eine große Mischungslücke im flüssigen Zustande, die sich nach Untersuchungen von SPRING und ROMANOFF[4]) erst oberhalb 900° schließt. Nach den Angaben ARNEMANNS, der das Verhalten der Legierungen thermisch und mikroskopisch untersuchte, erstreckt sich das heterogene flüssige Gebiet bei der Temperatur des Beginns der Ausscheidung von Zn von 96,6% Pb bis zu 0,5% Pb. Der Verlauf der Kurven von 96,6% Pb bis 100% Pb ist nur nach den thermisch erhaltenen Daten gezeichnet; denn hier ist es nicht mehr möglich Zn bzw. Pb neben Eutektikum mikroskopisch nachzuweisen. Wie aus der Steilheit der entsprechenden Gleichgewichtskurven hervorgeht, genügt ja auch hier schon eine sehr geringe Ausscheidung von Zn bzw. Pb, um die Temperatur des Eutektikums 317° zu erreichen.

Während nun Pb–Sb ebenfalls vollständige Nichtmischbarkeit im festen Zustande zeigen, bilden Antimon und Zink zwei Verbindungen, Zn_3Sb_2 und ZnSb, von denen letztere bei 537° unter Zersetzung in Zn_3Sb_2 und Sb schmilzt. Bei der Abkühlung tritt die Rückbildung dieser Kristallart jedoch, wie die Kurven ZEMZCUZNYS zeigen, analog dem Verhalten der Cd–Sb-Legierungen[5]), meistens

[1]) *Metall* 7 (1910), 201.
[2]) *Z. anorg. Chem.* 55 (1907), 419.
[3]) *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 386.
[4]) *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 29.
[5]) *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 16.

erst nach einer Unterkühlung bis zu 150° ein und verursacht dann durch plötzliche Wärmeabgabe einen Temperatursprung bis zu 80°. Die kongruent schmelzende Verbindung Zn_3Sb_2 erleidet zudem, wie das Diagramm zeigt, eine polymorphe Umwandlung bei 358°. Durch die im Verlaufe der vorliegenden Arbeit zum Vergleich aufgenommenen Abkühlungskurven der Schmelzen der beiden Verbin-

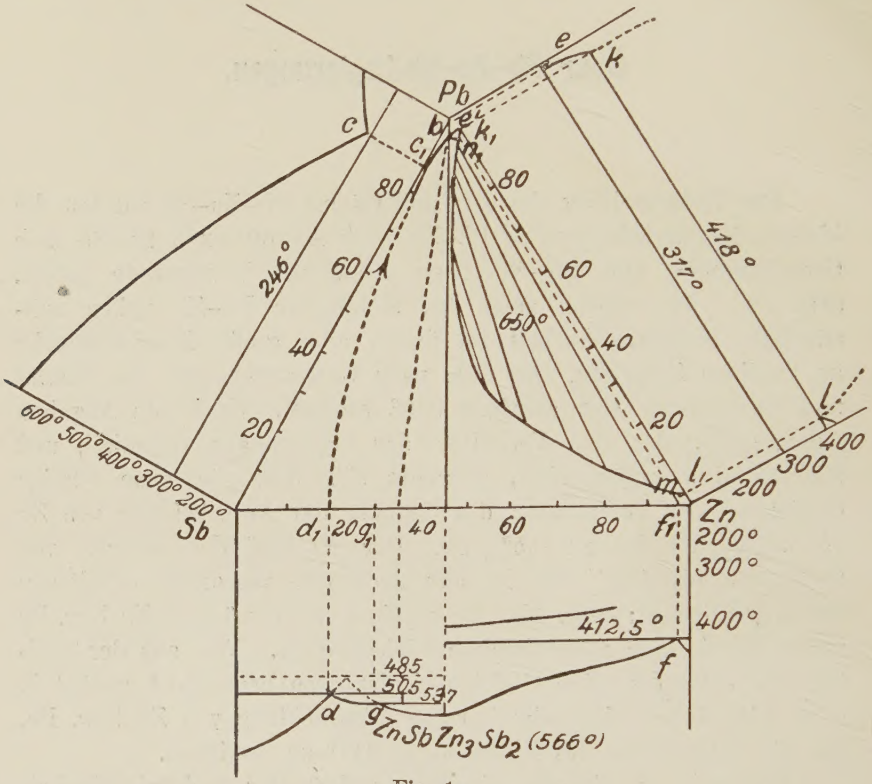


Fig. 1a.

dungen wurden diese Angaben bestätigt, nur wurde die Umwandlungstemperatur von Zn_3Sb_2 etwa 15° höher gefunden. Die Reaktion Zn_3Sb_2 + Schmelze = ZnSb vollzog sich konstant bei 537°, eine Unterkühlung trat hier nicht auf.

In dem ternären Systeme hat außerdem WRIGHT[1]) schon die Grenzen der Mischungslücke zwischen flüssigem Pb und Zn bei 650° bestimmt. Bei dieser Temperatur setzte er dem flüssigen Gemenge von Pb und Zn Antimon zu, ließ die beiden Schichten

[1]) *Proc. of the Royal. Soc. of London* (1893), 538.

ins Gleichgewicht kommen, trennte und analysierte sie. In Fig. 1a ist auf Grund seiner Angaben die Löslichkeitsisotherme für 650° nebst ihren Konoden eingetragen.

Aus der Betrachtung der binären Systeme und der Angaben WRIGHTS konnte unter der Voraussetzung, daß die Verbindungen zwischen Sb und Zn auch bei Bleizusatz beständig sein würden, die wahrscheinliche Gestalt des ternären Systems, wie sie die Projektion der Raumkurven in die Konzentrationsebene in Fig. 1a und 1b zeigt, vorausgesagt werden.

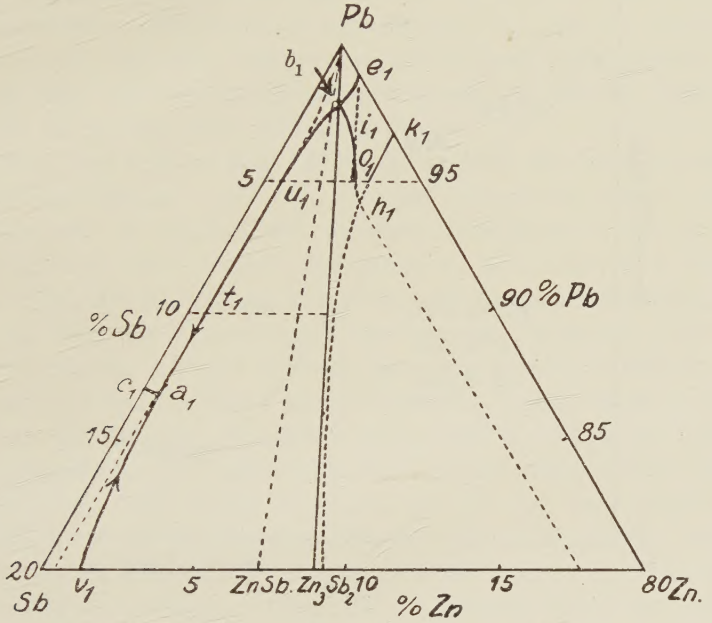


Fig. 1b.

Das Konzentrations-Temperaturraumdiagramm wird durch einen Höhenrücken, dessen höchste Punkte durch die Gleichgewichtskurven des Zweistoffsystems Pb–Zn_3Sb_2 gegeben sind, in zwei Teilsysteme Pb–Zn_3Sb_2–Zn und Pb–Zn_3Sb_2–Sb, geteilt. Das Eutektikum b_1 dieses binären Systems gibt zugleich die Maximaltemperatur der Kurve des univarianten Gleichgewichts Schmelze + Pb + Zn_3Sb_2 an, die von hier aus zu den beiden ternären Eutektika der Teilsysteme abfallen muß. Diese werden wahrscheinlich in der Nähe der Bleiecke liegen, da sich hier die niedrigsten Temperaturen in den binären Systemen befinden. Wie aus dem Verlauf der Untersuchungen hervorging, fällt die Temperatur des ternären Eutektikums

des Systems Pb–Zn_3Sb_2–Zn praktisch mit der des binären Eutektikums Pb–Zn_3Sb_2 zusammen; denn es war kein Abfallen der Temperatur bei Zusatz von Zn zum Pb–Zn_3Sb_2-Eutektikum zu beobachten.

Ganz dicht bei b_1 schneiden sich infolgedessen auch die beiden anderen Kurven doppelt gesättigter Lösungen:

1. e_1, b_1, (Schmelze + Pb + Zn) Fig. 1b,
2. f_1, m_1, n_1, b_1, (Schmelze + Zn + Zn_3Sb_2) Fig. 1a und 1b.

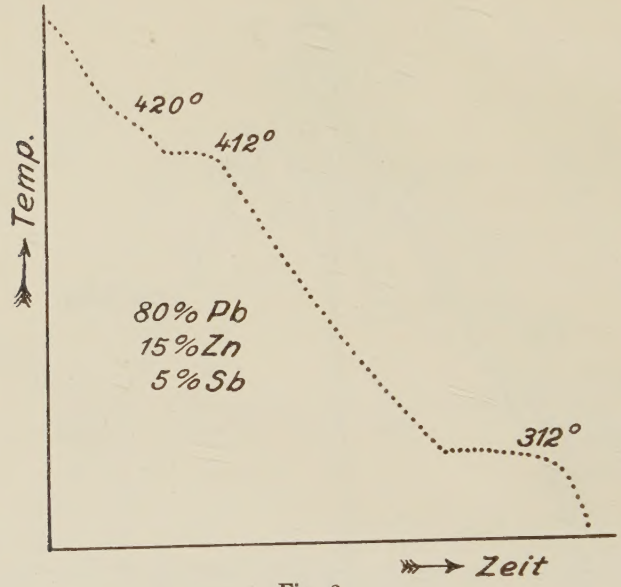


Fig. 2.

Die Kurve der an Zn und Zn_3Sb_2 gesättigten Schmelzen beginnt im eutektischen Punkte f_1 und schneidet die Begrenzungskurve der Mischungslücke im flüssigen Zustande im Punkte m_1. Zwischen den Punkten m_1 und n_1 bestehen die Schmelzen aus zwei Schichten; bei Wärmeentziehung scheiden sich aus der zinkreichen Schicht viel Zn und wenig Zn_3Sb_2 aus. Es besteht also zwischen m_1 und n_1 ein nonvariantes Gleichgewicht (zinkreiche Schicht + bleireiche Schicht + Zn + Zn_3Sb_2) bei konstanter Temperatur. Dieses verwandelt sich bei n_1 dadurch, daß die zinkreiche Schicht verschwindet, wieder in ein univariantes Gleichgewicht.

Die Temperatur des nonvarianten Gleichgewichts (2 flüssige Schichten, Zn, Zn_3Sb_2) liegt, wie aus der Abkühlungskurve (Fig. 2)

der Schmelze mit 80% Pb, 5% Sb, 15% Zn hervorgeht, bei 412°, ist also praktisch dieselbe, wie die des binären Eutektikums Zn–Zn_3Sb_2 (f). Die Betrachtung der Abkühlungskurve und der Struktur dieser Legierung (Fig. 1, Tafel I) ergibt uns zugleich den Kristallisationsvorgang der Schmelzen in der Mischungslücke. Nach Trennung in zwei Schichten (eine Zn-reiche und Pb-reiche), wobei keine Wärmetönung auftritt, verursacht die Abscheidung von Zn_3Sb_2 aus der Zn-reichen Schicht bei 420°, wo es mit den beiden Schichten ins Gleichgewicht tritt, die erste Verzögerung. Durch Ausscheidung dieser Kristallart verändern die beiden flüssigen Phasen ihre Zusammensetzung, bis dieselbe den Punkten m_1 und n_1 entspricht. Hierauf tritt das oben besprochene nonvariante Gleichgewicht auf, darauf folgt stärkerer Temperaturabfall auf $n_1\ b_1$ bis die bleireiche Schicht bei b_1 und 312° eutektisch erstarrt.

Wie man aus der Fig. 1b ersieht, werden die besonders interessierenden Punkte b_1, n_1, k_1, e_1 dicht zusammengedrängt liegen, infolgedessen die Flächen der primären Kristallisation von Zn und Pb sehr klein sein. Punkte der Kurve $n_1\ b_1$ zu bestimmen, würde daher nur unter Anwendung von großen Mengen Schmelze erreichbar sein, da sonst die Ausscheidung sehr geringer Zn-Mengen, die hier zu erwarten ist, auf den Abkühlungskurven nicht bemerkbar wird.

Auf der anderen Seite des Schnittes Pb–Zn_3Sb_2 haben wir vier Flächen der primären Ausscheidung von Zn_3Sb_2, ZnSb, Sb und Pb und infolgedessen auch vier Raumkurven doppelt gesättigter Schmelzen zu erwarten. Von diesen schneiden sich die von den eutektischen Punkten c_1, d_1, b_1 (Fig. 1a, auch 1b) der Systeme Pb–Zn_3Sb_2, Pb–Sb und ZnSb–Sb ausgehenden im ternären Eutektikum a_1. Die vierte Kurve doppelt gesättigter Lösungen ist gegeben durch die Schnittlinie der Flächen primärer Kristallisation von Zn_3Sb_2 und ZnSb. Wo diese Kurve, die im Punkte g_1 (Fig. 1a) des Systems Zn–Sb ihren Ausgangspunkt hat, die Kurve $d_1\ a_1$ oder $b_1\ a_1$ schneidet, wodurch ein nonvarianter Umwandlungspunkt entstehen würde, konnte nicht bestimmt werden, da die Reaktion von Zn_3Sb_2 mit den Schmelzen dieser Kurve unter Bildung der Kristallart ZnSb erst nach Unterkühlung eintritt, und die Umsetzung hierbei außerdem nicht vollständig verläuft.

Die Schnittdiagramme.

Zur Feststellung des Verlaufs der Kurven doppelt gesättigter Lösungen und der Lage der eutektischen Punkte wurden von den

geschmolzenen Metallgemischen einzelner durch das Konzentrationsdreieck gelegter Schnitte die Abkühlungskurven aufgenommen und aus diesen die Schnittdiagramme zusammengestellt. Das Schmelzen geschah in Glasröhren unter Überleiten von Wasserstoff. Um trotz des großen Unterschiedes der spezifischen Gewichte eine gute Durchmischung zu erreichen, wurden die Schmelzen 5 Minuten bei etwa 550° gehalten und kräftig gerührt. Wurde hierbei die Oxydation nicht durch Wasserstoff verhindert, so mischte sich das gebildete Bleioxyd in die Legierung und machte sie so brüchig, daß sie leicht zu einem grauen Pulver zerstoßen werden konnte. Zur Temperaturbestimmung diente ein Ni-CrNi-Thermoelement.

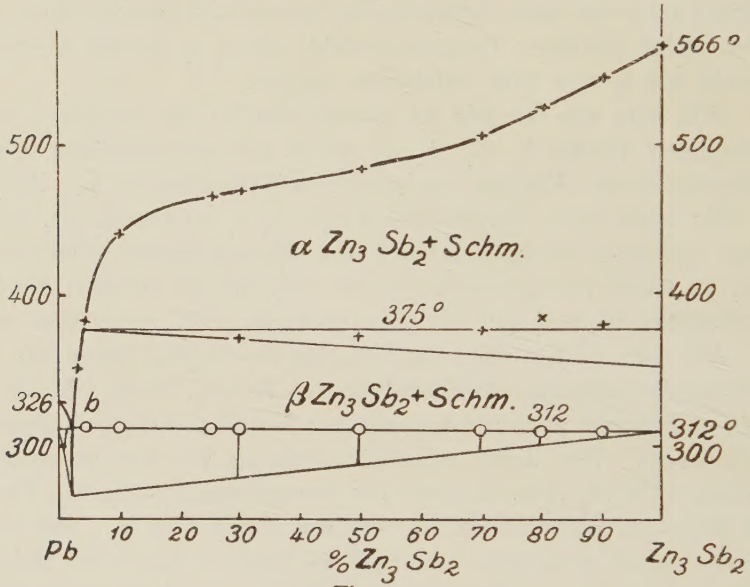


Fig. 3.

1. Der Schnitt Pb–Zn_3Sb_2 (Fig. 3).

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von Blei und Zn_3Sb_2 treten deutlich ausgeprägt eine Verzögerung und ein Haltepunkt bei 312° auf. Zwischen diesen Temperaturen liegt die Umwandlungstemperatur von Zn_3Sb_2 bei 375—390°. Die Zeitdauer der dieser Umwandlung entsprechenden Verzögerung nimmt von Zn_3Sb_2 nach Pb hin ab und verschwindet bei Legierungen, die weniger als 25% Zn_3Sb_2 enthalten.

Das Schnittdiagramm ist das einer binären, flüssigen, lückenlosen Mischungsreihe, aus der ihre beiden Komponenten kristallisieren.

Von diesen kommt der einen ein Umwandlungspunkt zu. Der eutektische Punkt liegt als Schnittpunkt der Kurven des Beginns der Kristallisation bei 1,9% Verbindung und bei 312°. Aus dem Maximum der Haltezeiten ergibt sich für das Eutektikum die Zusammensetzung:

2% Zn_3Sb_2
98% Pb.

Die Struktur der Legierungen ergab völlige Bestätigung der thermischen Befunde. Auf den Schliffbildern der Reguli mit einem Gehalt von 0—98% Pb heben sich die weißen Kristalle der Verbindung Zn_3Sb_2 schon makroskopisch sichtbar von dem bleireichen Eutektikum ab. (Fig. 2, Tafel 1.) Die Struktur des letzteren konnte nicht sichtbar gemacht werden, da bleireiche Schliffe sich außerordentlich schwierig polieren lassen. Weiterhin geht aus der gleichmäßigen Verteilung der Zn_3Sb_2-Kristalle im Eutektikum hervor, daß die Verbindungslinie Pb–Zn_3Sb_2 schon außerhalb der Mischungslücke liegt. Die nach den Angaben von Wright gezogene Kurve für 650° berührt den Schnitt Pb–Zn_3Sb_2 bei 85% Pb und geht auch von einem größeren Entmischungsgebiete im binären Systeme aus, als es durch die späteren Untersuchungen Arnemanns festgelegt ist. Ob diese Befunde auf einer Abnahme der Mischbarkeit bei steigender Temperatur beruhen, oder ob sie durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden bedingt sind, wurde nicht weiter untersucht.

2. Das Teilsystem Pb–Zn_3Sb_2–Zn.

In diesem Gebiete wurde bei allen dargestellten Legierungen die Temperatur der vollständigen Erstarrung zu 312°, der Temperatur des binären Eutektikums Pb–Zn_3Sb_2, gefunden. Um nun hier den Verlauf der Kurven doppelt gesättigter Schmelzen zu bestimmen, wurden dem eutektischen Gemische von Pb und Zn (e_1) sukzessive geringe Mengen Zn_3Sb_2 zugesetzt und nach jedem Zusatze die Abkühlungskurve aufgenommen. Die Temperaturen der auf den Abkühlungskurven auftretenden primären Verzögerungen und Haltepunkte sind in Abhängigkeit vom Prozentgehalt Zn_3Sb_2 in Fig. 4 dargestellt worden.

Die dem Schnittdiagramm entsprechende tx-Ebene durchschneidet vom Punkte e_1 ausgehend die Fläche der primären Kristallisation von Zn und dann von Zn_3Sb_2. Es wären infolgedessen drei Verzögerungen auf den Abkühlungskurven zu erwarten. Da aber

die Fläche des Beginns der Ausscheidung von Zink steil nach der Kurve $k_1 — n_1$ ansteigt — um etwa 100° für die Erhöhung des Zinkgehaltes um 3% —, so kann sich nur sehr wenig Zink ab-

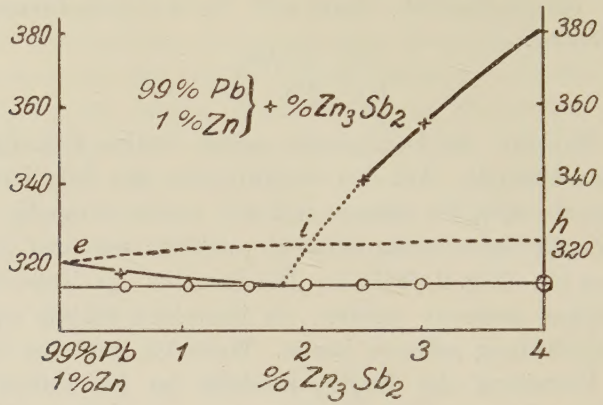


Fig. 4.

scheiden, wenn überhaupt eine primäre Abscheidung stattfindet. Dieselbe kann auch ausbleiben, da die Übersättigung an Zn nur gering ist. Der zu erwartenden primären Kristallisation entspricht

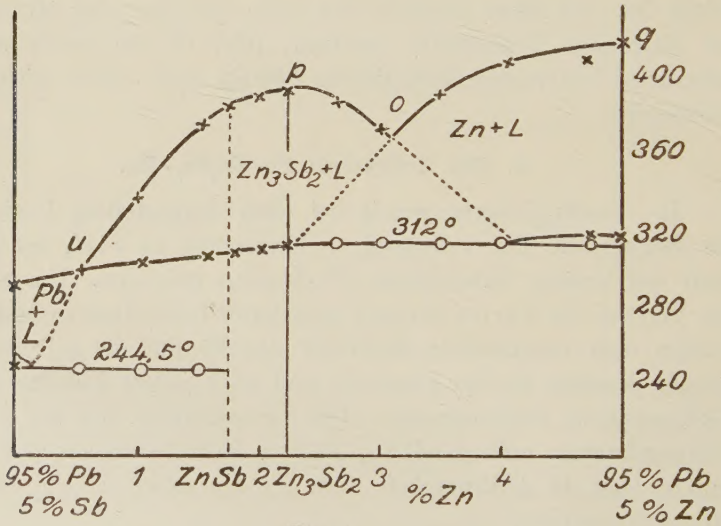


Fig. 5.

die gestrichelte Kurve $e — i$ und der sekundären die Horizontale $i — h$. Auch auf der zu erwartenden Kurve der sekundären Ausscheidung von Zn_3Sb_2 wurde eine Verzögerung der Abkühlungsgeschwindigkeit

nicht bemerkt. Experimentell ist also festgestellt, daß die Kurve der an Zn und Zn_3Sb_2 doppelt gesättigten Schmelzen zwischen 1,6 und 2,5% Zn_3Sb_2 verläuft.

Ein zweiter Punkt *o* (Fig. 1 b) dieser Gleichgewichtskurve wurde durch Festlegung des Schnittdiagramms (Fig. 5) bestimmt. Er ist gegeben als Schnittpunkt der Kurvenäste *p*—*o*, auf dem sich zuerst Zn_3Sb_2 aus der Schmelze abscheidet, und *o*—*q* auf dem primär Zn kristallisiert. Auch hier fehlen auf den Abkühlungskurven die Verzögerungen der sekundären Kristallisation von Zn bzw. Zn_3Sb_2, dagegen ist deutlich der eutektische Haltepunkt bei 312° zu erkennen. Auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 4,7% Zn tritt jedoch eine Verzögerung bedingt durch Beginn der sekundären Bleiabscheidung auf.

Ein Punkt der Löslichkeitskurve von flüssigem Pb und Zn zu Beginn der Kristallisation von Zn ergab sich aus folgender Beobachtung: Die Legierungen mit 3% und weniger Prozent Zink dieses Schnittes zeigten keine Entmischungserscheinungen, bei der Legierung mit 4% Zn dagegen hatten sich am oberen Rande schon zinkreiche Tröpfchen von 2 mm Durchmesser abgeschieden. Die Löslichkeitskurve muß also die Ebene des untersuchten Schnittes zwischen 3 und 4% Zn schneiden.

Wie zu erwarten, kann sich die Struktur des ternären Eutektikums kaum von der des binären Pb–Zn_3Sb_2 unterscheiden, da der Zinkgehalt auf jeden Fall nur gering ist. Auch konnte Zink in der bleireichen Schicht nicht nachgewiesen werden; bei Einwirken von ganz verdünnter Salzsäure auf die Legierungen des untersuchten Schnittes konnte jedoch die Beobachtung gemacht werden, daß die Wasserstoffentwicklung mit abnehmendem Zinkgehalt stark abnahm, bis sie bei der Legierung mit 95% Pb + 5% Zn_3Sb_2, die ja kein freies Zink enthält, ganz aufhörte.

3. Der Schnitt Pb–ZnSb.

Wie schon oben erwähnt, konnte Zemczuzny zeigen, daß sich aus allen Legierungen des Systems Zn–Sb, die mehr als 55% Sb enthalten, zuerst die instabile Kristallart Zn_3Sb_2 ausscheidet, die sich erst nach starken Unterkühlungen in ZnSb umwandelt. Dieselben Erscheinungen sind auch in dem Gebiete Pb–Zn_3Sb_2–Sb zu erwarten und treten in der Tat auch in dem Schnittdiagramm (Fig. 6) auf.

Die Kurve rs gibt die Temperatur des Beginnes der Ausscheidung der Kristallart Zn_3Sb_2 an. Nachdem die Temperatur des Gemenges der Schmelze und der Zn_3Sb_2-Kristalle um 30—100° gesunken ist, tritt plötzlich die Reaktion dieser Kristallart mit der Schmelze ein, wobei sich ZnSb-Kristalle bilden. Gewöhnlich steigt die Temperatur hierbei um 10—20° an. Wenn diese Reaktion vollständig verlaufen würde, so müßte die Kristallisation aller Schmelzen dieses Schnittes in demselben nonvarianten Punkte beendet sein.

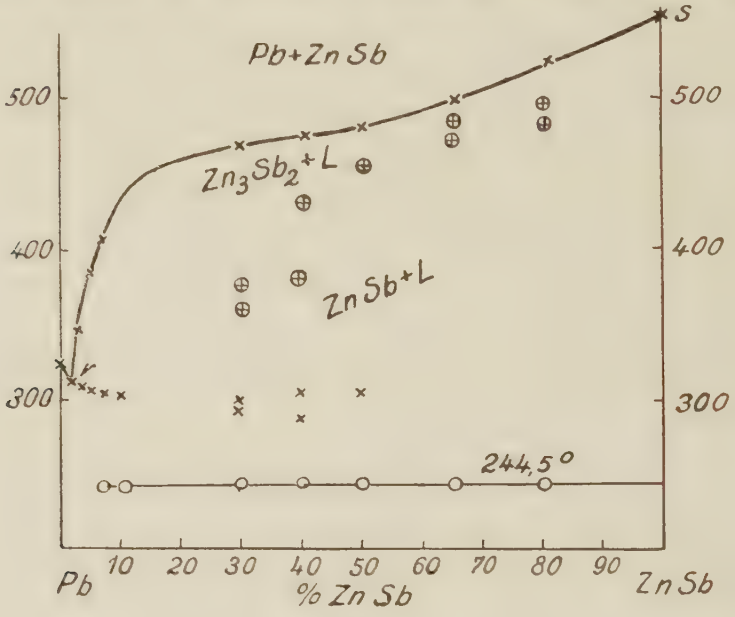


Fig. 6.

Da die Umwandlung jedoch nicht vollständig stattfinden kann, so bleibt ein Rest von Sb in der Schmelze zurück, und daher endet die Kristallisation im eutektischen Punkte a_1, indem die Schmelze sich in Pb, ZnSb, Sb spaltet. Bei den Schmelzen zwischen 10 und 50% ZnSb ist auch die sekundäre Abscheidung von Pb deutlich zu sehen, in den bleiärmeren wird die entsprechende Verzögerung undeutlich und verschwindet bald. Die Temperatur des Beginns der sekundären Pb-Ausscheidung variiert innerhalb 15°, wie Fig. 6 zeigt, bei nacheinander ausgeführten Schmelzen derselben Legierung; durch den mehr oder weniger vollständigen Verlauf der Reaktion ist nämlich der Antimongehalt in der Schmelze und damit auch die Temperatur der Sättigung an Pb und die Dauer der eutektischen

Haltezeit beeinflußt. In den bleireichen Schmelzen, die weniger als 7% ZnSb enthalten, tritt nur ein Haltepunkt bei 308° auf, während der bei 243° fehlt. Es ist möglich, daß in diesen Schmelzen sich Zn_3Sb_2 vollständig in ZnSb umwandelt, daß aber der thermische Effekt der Umwandlung zu gering ist, als daß er eine deutliche Verzögerung hervorruft. Dadurch würde alles Antimon der Schmelze aufgebraucht werden, so daß sich kein eutektisches Gemisch bilden kann.

Die partielle Umwandlung der primär ausgeschiedenen Kristalle von Zn_3Sb_2 in ZnSb ist auf den Schliffen der Legierungen bis 80% Pb nach Ätzen mit frisch bereiteter Ammoniumpersulfatlösung deutlich zu erkennen. Die Schliffbilder (Fig. 3 und 4, Tafel I) zeigen z. B. die Strukturen der Legierungen mit 35% und 70% Pb, auf denen innerhalb der großen gelbangelaufenen ZnSb Kristalle Überreste von dunkler angelaufenem Zn_3Sb_2 zu sehen sind. In den bleireichen Legierungen sind die primär ausgeschiedenen Kristalle sehr klein und ätzen sich einheitlich, sie scheinen also aus einer Kristallart zu bestehen, die dann als ZnSb-Kristalle anzusprechen wären, was mit dem sonstigen beschriebenen Verhalten dieser Legierungen übereinstimmt.

4. Das Teilsystem Pb–Zn_3Sb_2–Sb.

Die eutektische Kristallisation der Legierungen dieses Teilsystems erfolgt mit Ausnahme derjenigen, die nahe dem Schnitt Pb–Zn_3Sb_2 liegen, und der Schmelzen mit mehr als 93% Pb auf dem Schnitt Pb–ZnSb, bei 244,5°, also im Mittel nur um $1^1/_2$° tiefer als die Erstarrungstemperatur des binären Eutektikums PbSb.

Um die Zusammensetzung dieses ternären Eutektikums *a*, und den Verlauf der Raumkurven festzustellen, wurden folgende Schnittdiagramme untersucht:

a) 99% Pb
1% Zn_3Sb_2 + % Sb.

b) Ein Schnitt bei konstantem Pb-Gehalt von 90% von
90% Pb
10% Sb bis zu 90% Pb
10% Zn_3Sb_2.

c) Ein Schnitt bei konstantem Pb-Gehalt von 95% von
95% Pb
5% Sb bis zu 95% Pb
5% Zn_3Sb_2.

d) Ein Schnitt bei konstantem Pb-Gehalt von 80% von
80% Pb
20% Sb bis zu 80% Pb
20% Zn_3Sb_2.

a) Der Schnitt $\begin{matrix} 99\% \text{ Pb} \\ 1\% \text{ } Zn_3Sb_2 \end{matrix}$ + % Sb. (Fig. 7).

Aus dem Schnittdiagramm ergibt sich, daß aus den bleireichen Legierungen sich zuerst Pb und sekundär ZnSb ausscheidet; die sekundäre Verzögerung wird bei 0,5% Sb schon undeutlich und verschwindet bald. Von 2% ab fällt also die Kurve der an Pb und ZnSb gesättigten Schmelzen mit dem Schnitt zusammen bis zu dem eutektischen Punkte *a*. Bei höherem Gehalte an Sb, als er a_1 entspricht, geht der eutektischen Kristallisation nur die primäre von Sb voraus. Der eutektische Punkt a_1, in dem Pb, ZnSb und Sb

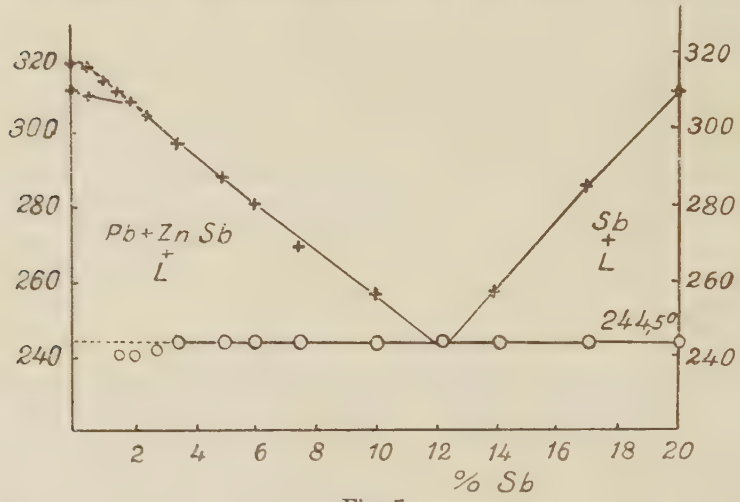


Fig. 7.

mit der Schmelze, die die Zusammensetzung 87,1% Pb, 12,5% Sb, 0,4% Zn besitzt, im Gleichgewicht sind, liegt bei 244,5°, wurde jedoch bei den bleireichen Legierungen, da hier die Menge des Eutektikums sehr gering ist, einige Grade niedriger gefunden.

b) und c) Die Schnitte bei konstantem Pb-Gehalt von 90 und 95%. (Fig. 8, Fig. 5).

Diese Schnitte schneiden die Flächen des Beginns der Kristallisation von Pb und Zn_3Sb_2 bzw. ZnSb, und die Schnittlinie dieser beiden Flächen schneidet die Ebene der beiden Schnitte in den Punkten *t* (Fig. 8) und *u* (Fig. 5).

Diese Punkte sind bestimmt als Schnittpunkte der Kurven der primären Ausscheidung von Zn_3Sb_2 und der sekundären von Pb.

Sie liegen bei 90% Pb, 0,4% Zn, 9,6% Sb und 95% Pb, 0,5 Zn, 4,5% Sb.

Punkte auf den gestrichelten Kurven des Beginns der sekundären Abscheidung von Sb und ZnSb wurden nicht bestimmt, da es sich hier ja nur um Veränderung des Zn-Gehaltes um 0,4% handelt. Die Kurve der primären Pb-Abscheidung steigt etwas an bis zu den Punkten *t* und *u*, was ja auch möglich ist, da der binären Legierung nur Zink auf Kosten des Sb-Gehaltes zugesetzt worden ist. In Fig. 8 wurden eutektische Haltepunkte bei 4% Zink und

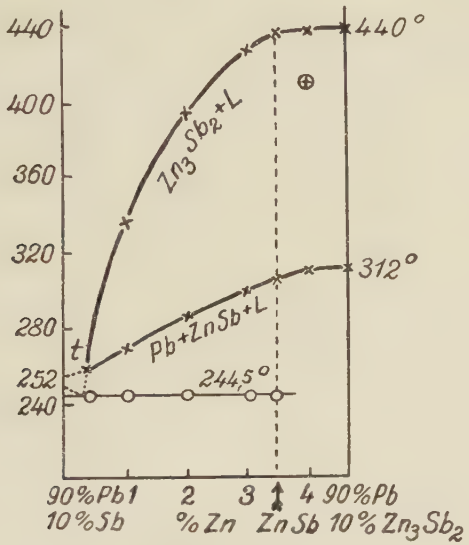


Fig. 8.

in Fig. 5 bei 2% Zink nicht beobachtet, weil Zn und Sb sich hier in Form von Zn_3Sb_2 und ZnSb vollständig aus der Schmelze ausscheiden können; daher schließt hier die Kristallisation auf der Kurve der doppelt gesättigten Schmelzen ab.

Obwohl nun diese beiden Schnitte die Flächen der primären Ausscheidung von Zn_3Sb_2 und ZnSb schneiden müßten, so ist auf den Kurven der primären Kristallisation kein Knickpunkt, der der Schnittlinie entsprechen würde, zu sehen. Hieraus folgt, daß sich stets dieselbe Kristallart abgeschieden hat, und da auf der Abkühlungskurve der Schmelze mit 90% Pb und 4% Zn die Umwandlung deutlich zu erkennen ist, so ist es sehr wahrscheinlich, daß sich zuerst Zn_3Sb_2 ausgeschieden hat, und daß diese Kristalle sich bei

weiterer Abkühlung in ZnSb umgewandelt haben. Bei den geringen Mengen, in denen die Abscheidung erfolgt, ist diese Umwandlung jedoch nicht mehr zu erkennen.

d) Der Schnitt bei konstantem Pb-Gehalt von 80% Pb. (Fig. 9.)

Das Schnittdiagramm gibt die Resultate der Abkühlungskurven der Schmelzen dieses Schnittes wieder. Die Ebene desselben schneidet sowohl die Flächen der primären Ausscheidung von Sb als auch von Zn_3Sb_2. Letzteres wandelt sich nach seiner Aus-

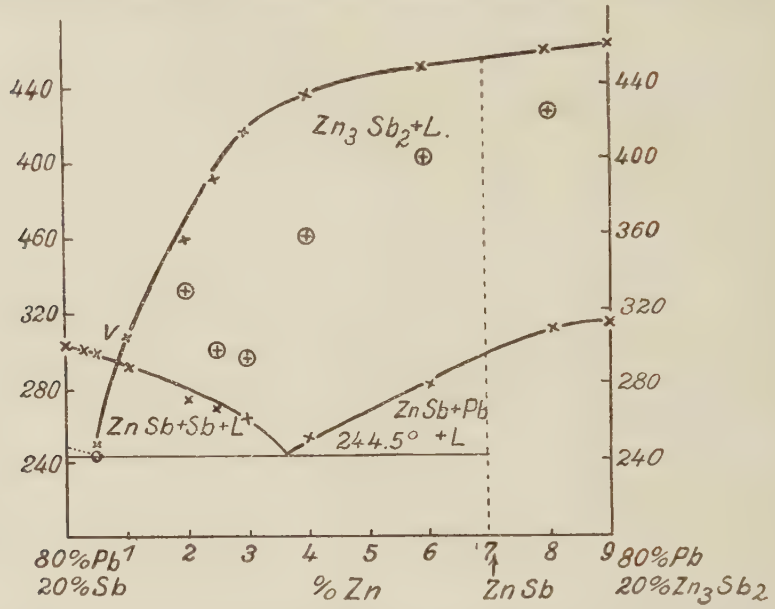


Fig. 9.

scheidung bei den mit ⊕ bezeichneten Temperaturen unter Reaktion mit der Schmelze in ZnSb um. Auch hier ist durch den Verlauf dieser Reaktion ein geringes Variieren in der Temperatur des Beginns der sekundären Ausscheidung von Pb bedingt. Der Punkt *v*, der Schnittpunkt der Kurve der an Sb und ZnSb doppelt gesättigten Schmelzen mit der Ebene des Schnittdiagramms, liegt bei der Zusammensetzung 80% Pb, 0,8% Zn, 19,2% Sb.

Von hier geht nach links die Kurve der sekundären Ausscheidung von ZnSb, die von der der sekundären Pb-Kristallisation geschnitten wird. Nach rechts fällt nach tieferen Temperaturen hin die Kurve der sekundären Ausscheidung von Sb, die bei 3,7% Zink und 244,5° die der sekundären Pb-Ausscheidung schneidet.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit mehr als 7% Zn ist der eutektische Haltepunkt bei 244,5° nicht mehr zu erkennen, aus den schon unter c und b erwähnten Gründen.

Die Struktur der Legierungen entspricht diesem Schnittdiagramme. In der Legierung mit 0,3% Zn finden sich nur weiße Sb-Kristalle neben Eutektikum, während auf dem Schliff mit 0,5% Zn schon einzelne Nadeln von ZnSb zu sehen sind, deren Menge mit wachsendem Zinkgehalt zunimmt. Beim Ätzen bleiben die scharf umgrenzten Antimonkristalle weiß und können daher von den anderen Strukturbestandteilen unterschieden werden. Fig. 5 (Tafel I) zeigt z. B. die Struktur der Legierung mit 2,5% Zn dieses Schnittes nach dem Ätzen mit Ammoniumpersulfat. Eingelagert in das bleireiche Eutektikum sieht man gelbangelaufene längliche ZnSb-Kristalle und unangegriffen gebliebene helle Sb-Kristalle. Von 4% Zn an kann man neben den Kristallen von ZnSb, die zum Teil noch Zn_3Sb_2 einschließen, das sekundär abgeschiedene Pb, das von dem Eutektikum netzförmig umgeben ist, deutlich erkennen (Fig. 6, Tafel I).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Schmelzen des Teildiagrammes Pb–Zn_3Sb_2–Sb homogene Flüssigkeiten darstellen, während die des anderen Teilsystemes größtenteils in zwei flüssige Schichten zerfallen.

Im Teildiagramm Zn_3Sb_2–Pb–Sb dehnt sich bis zu 80% Pb die Fläche des Beginns der Kristallisation von Zn_3Sb_2 fast über das ganze Konzentrationsgebiet aus, so daß die Flächen der primären Ausscheidung von Antimon und Blei nur einen schmalen Streifen darstellen.

Über Ag–Sn-Amalgame.

Obwohl schon eine Reihe eingehender Arbeiten über Ag–Sn-Amalgame infolge ihrer Wichtigkeit für die zahnärztliche Praxis vorliegen, ist man doch über die Zusammensetzung des für die Verwendung als Zahnplombe günstigsten Amalgams nicht einig. Black[1]) hält ein aus dem Feilicht der Ag–Sn-Legierungen mit ungefähr 70 % Ag verfertigtes Amalgam für das günstigste; Fenchel[2]) dagegen empfiehlt eine Legierung mit etwa 50 % Ag als beste für die Herstellung von Plomben. In der Praxis werden außer diesen ternären Ag–Sn–Hg-Legierungen noch viele Amalgame mit kleinen Zusätzen von vierten, fünften usw. Metallen zu den Ag–Sn-Amalgamen hergestellt und benutzt.

Es kam hier also darauf an, systematisch die Härte, Erhärtungsgeschwindigkeit, Bruchfestigkeit und die Volumenänderungen während der Erhärtung der Ag–Sn-Amalgame in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu bestimmen, und auf Grund der Ergebnisse dieser Untersuchungen die günstigste Zusammensetzung zu ermitteln.

Hierbei konnte ein merkwürdiger Kaltbearbeitungseffekt von Legierungen, der bei der Amalgambildung auftritt, und der für Ag–Sn-Legierungen den Zahnärzten längst bekannt ist, näher verfolgt werden.

I. Die Herstellung der Amalgame.

Der Zahnarzt stellt die Ag–Sn-Amalgame durch Verreiben des Feilichts einer Ag–Sn-Legierung mit überschüssigem Hg her, preßt das überschüssige Hg, vielfach durch den Druck der Finger, ab, drückt das Amalgam möglichst fest in die Höhlung des Zahnes ein und entfernt dann die obere Hg-reichere Schicht. Von Black[3])

[1]) G. V. Black, Konservierende Zahnheilkunde 1914 (II).

[2]) *Österr.-ungar. Vierteljahrsschrift f. Zahnheilkunde* 26 (1910), Heft III, 18.

[3]) loc. cit.

wurde festgestellt, und von JOYNER und KNIGHT[1]) durch viele Untersuchungen bestätigt, daß ein frisches Feilicht der Ag–Sn-Legierungen bei dieser Behandlung viel mehr Hg aufzunehmen vermag als ein altes oder zuvor $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitztes Feilicht.

Diese Angaben wurden durch folgende Versuche bestätigt. Mengt man im Porzellanmörser eine bekannte Menge Feilicht mit einer abgewogenen Menge überschüssigen Hg, verreibt die Masse

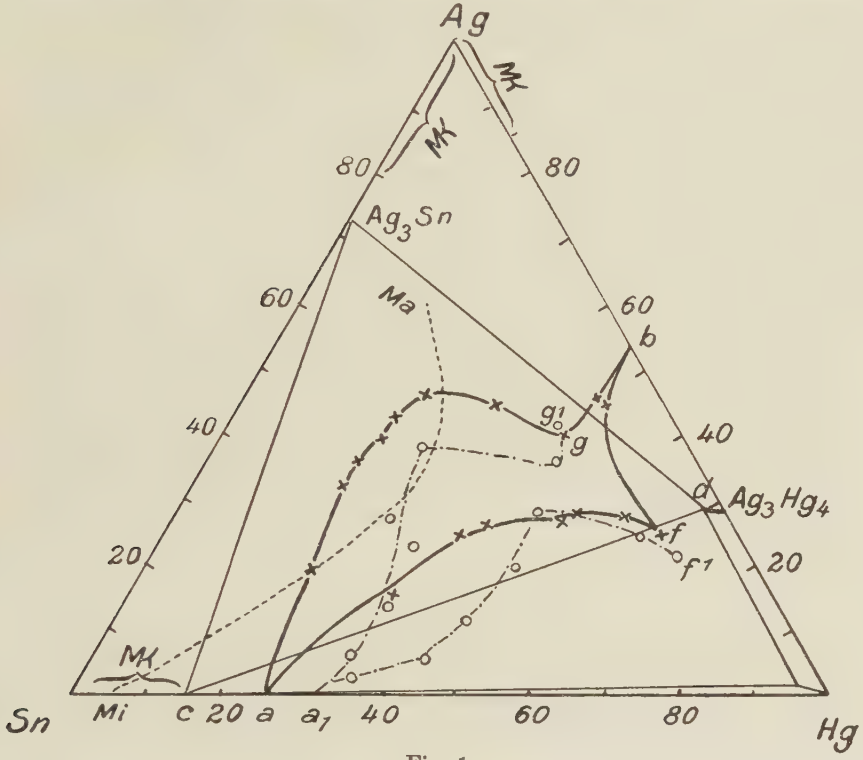


Fig. 1.

3 Minuten lang und preßt sie in einer Pastillenpresse 20 sec mit gleichem Druck (etwa 35 kg/qcm), so ergibt sich durch die Rückwage des Amalgampreßstückes die Zusammensetzung desselben. Diese Zusammensetzungen sind in Fig. 1 für frisches Feilicht durch die Kurve *afb* und für gealtertes Feilicht, das 1 Stunde auf 100° erhitzt war, durch *agb* angegeben. Fügt man nämlich zu einer Ag–Sn-Legierung, deren Zusammensetzung auf der Seite Ag–Sn angegeben ist, Hg hinzu, so bewegt sich die Zusammensetzung dieser

[1]) *Journ. Chem. Soc. London* **99** (1911), 195; **103** (1913), 2247; **105** (1914), 693.

Legierung auf der Geraden, die durch den Punkt der Legierung und die Hg-Ecke geht. Umgekehrt wird beim Abpressen von Hg aus den Gemengen sich die Zusammensetzung der Legierung auf der Geraden von der Hg-Ecke fortbewegen; denn es wird fast reines Hg abgepreßt, da bei 25° sich in Hg nur 0,44% Sn und 0,07% Ag lösen. Neben den Kurven agb und afb, die also die Zusammensetzungen der in der beschriebenen Weise hergestellten Amalgame angeben, sind in dem Diagramme noch die Kurven $a_1 f_1$ und $a_1 g_1$ eingezeichnet, welche die Resultate Joyners wiedergeben. Dieser mischte Ag–Sn-Feilicht 2 Minuten lang durch Schütteln mit überschüssigem Hg und preßte dann das überschüssige Hg durch einen Lederbeutel unter einem Druck von 0,8 kg/qcm ab.

In der Tab. 1 sind für frisches und auf 100° erhitztes Feilicht einer Reihe von Ag–Sn-Legierungen die Mengen[1]) des aufgenommenen Hg pro 1 g Feilicht angegeben.

Tabelle 1.

	Joyner			Eigene Versuche		
% Ag des Feilichts	Aufgenommenes Hg		Differenz	Aufgenommenes Hg		Differenz
	frisch	gealtert		frisch	gealtert	
100	—	—	—	0,85	0,84	0,01
85	—	—	—	0,88	0,85	0,03
73	2,10	0,74	1,36	1,70	0,78	0,92
68	1,65	0,84	0,81	—	—	—
67	—	—	—	1,40	0,49	0,91
60	—	—	—	1,12	0,29	0,83
55	—	—	—	1,04	0,27	0,77
52,5	0,89	0,36	0,53	—	—	—
50	—	—	—	0,9	0,27	0,63
45	—	—	—	0,7	0,23	0,47
40	—	—	—	0,64	0,23	0,41
38	0,88	0,38	0,50	—	—	—
34	0,89	0,49	0,40	—	—	—
25	—	—	—	0,51	0,28	0,23
10	0,77	0,49	0,28	—	—	—
4	0,52	0,54	+0,01	—	—	—
0	0,43	0,45	0,02	0,31	0,31	0

Die Differenz der von je 1 g frischem und gealtertem Feilicht aufgenommenen Hg-Mengen ist am größten, wenn das Feilicht 73% Ag enthält, seine Zusammensetzung also der Formel Ag_3Sn

[1]) Im Feilicht aus derselben Legierung schwanken die nach dem Abpressen hinterbleibenden Hg-Gehalte bei Joyner um 1,65% im Mittel, bei den hier mitgeteilten um 1,9%. Da Joyner das überschüssige Hg unter geringerem Druck abpreßte, so enthalten seine Amalgame im allgemeinen auch mehr Hg als die hier hergestellten.

entspricht. Für reines Ag und reines Sn verschwindet diese Differenz; der merkwürdige Kaltbearbeitungseffekt ist also an das Vorhandensein der Kristallart Ag_3Sn gebunden. Ferner hat von allen aus frischem Feilicht in derselben Weise hergestellten Amalgamen dasjenige, in dem Ag und Sn im Verhältnis von 3 zu 1 vorhanden sind, den höchsten Hg-Gehalt. Für die Amalgame aus gealtertem Feilicht tritt dies nicht so deutlich hervor.

Für die Differenz des prozentischen Gehaltes an Hg in Amalgamen aus frischem und gealtertem Feilicht gilt eine andere Abhängigkeit. Dieselbe ist am größten, wenn das Feilicht 60—55% Ag enthält.

Die Ag–Sn-Legierungen bestehen von 100—81% Ag aus Mischkristallen, von 81—73% Ag aus dem Endgliede der Mischkristallreihe mit 81% Ag und der Kristallart Ag_3Sn und schließlich von 73—0% Ag aus Ag_3Sn und Sn-Kristallen. Bringt man die Kristallart Ag_3Sn mit Hg zusammen, so bilden sich aus ihr die Kristallart Ag_3Hg_4, die nach Joyner und Knight ein wenig Sn aufnimmt, und das Hg-reiche Endglied der Sn–Hg-Mischkristallreihe. Fällt die Gesamtzusammensetzung des Gemenges von Hg und Feilicht in das Dreieck Ag_3Sn, *c*, *d* (Fig. 1), so verwandelt es sich mit der Zeit in ein Gemenge folgender Kristallarten: Ag_3Sn, Ag_3Hg_4 mit wenig Sn (*d*), und den Sn–Hg-Mischkristall *c*. Da das Hg bei gewöhnlicher Temperatur in den hier in Betracht kommenden Kristallarten beweglich ist, so muß sich dieses Gleichgewicht in absehbarer Zeit einstellen. Die Mengen der drei miteinander im Gleichgewicht befindlichen Kristallarten werden durch die Hebelbeziehung gegeben und können daher leicht graphisch ermittelt werden.

Gleich nach dem Abpressen wird sich der beschriebene Endzustand nicht eingestellt haben, sondern es wird noch freies Hg zwischen den Feilspänen vorhanden sein. Bei den Versuchen mit reinem Sn würde diese Menge des freien Hg, wie sich aus dem Diagramm (Fig. 1) ergibt, etwa $^1/_3$ der gesamten zurückgehaltenen Hg-Menge betragen, wenn die ganze Sn-Menge während der Operation in den gesättigten Mischkristall übergegangen wäre. Bei den Versuchen mit reinem Ag würde sich die Menge des freien Hg zu etwa $^2/_3$ der ganzen vorhandenen Menge ergeben, wenn sich nur der Ag–Hg-Mischkristall mit 15% Hg und noch nicht die Kristallart Ag_3Hg_4 gebildet hätte; da aber dieselbe wahrscheinlich in nicht unerheblicher Menge entstanden ist, so würde sich hierdurch die Menge des freien Hg im Preßstück beträchtlich verringern. Man

darf wohl die Menge des freien Hg in unseren Preßstücken zu mindestens auf $^1/_3$ schätzen. Mit der Zeit vollzieht sich in dem Preßstück die Diffusion des Hg und damit die Bildung der drei Kristallarten, aus denen die Legierung im Gleichgewichtszustande besteht.

Die mikroskopische Untersuchung des Feingefüges der Amalgame, deren Zusammensetzungen die Kurven *a g* und *a f* (Fig. 1) angeben, bestätigt das Auftreten von 3 Kristallarten in dem Dreiecke Ag_3Sn, *c*, *d*. Durch Ätzen mit 1prozentiger Jod–Jodkalilösung (2 Minuten) färben sich die Ag_3Sn-Kristalle gelb, während die beiden anderen Strukturbestandteile — Sn–Hg-Mischkristall und $Ag_3Hg_4 + x\,Sn$ — nicht angegriffen werden. Die letztere Kristallart ist also durch den geringen Sn-Gehalt viel beständiger gegen Jodlösung als die binäre Verbindung Ag_3Hg_4, die ziemlich schnell, wenn auch langsamer als Ag, von Jod gefärbt wird.

Die durch dieses Ätzverfahren hervortretenden Mengen der Kristallart Ag_3Sn entsprechen in den untersuchten Amalgamen ungefähr den aus Fig. 1 auf Grundlage der Hebelbeziehung zu entnehmenden Mengen. In Fig. 1 (Tafel II) sind die grauen Flecke die Kristallart Ag_3Sn in einem Amalgame aus gealtertem Feilicht mit 50% Ag, das 20% Hg aufgenommen hat; in diesem Amalgame ist viel mehr Ag_3Sn zu erkennen als in dem Amalgame (Fig. 2, Tafel II) aus dem frischen Feilicht mit demselben Ag-Gehalte, das jedoch 47% Hg aufgenommen hat. In diesem sind nur noch wenige graue Flecken der Kristallart Ag_3Sn zu erkennen. Die tiefschwarzen Flecke sind Hohlräume.

Die grauen abgerundeten Partikel von Ag_3Sn finden sich auch noch vereinzelt in dem Amalgam *f* (Fig. 1), das nach dem Diagramme aus den Kristalliten *c* und *d*, sowie geringen Mengen Lösung bestehen sollte. Diese Lösung war aber zwischen den Kristalliten nicht zu erkennen. Im Diagramme ist das Dreieck Ag_3Sn, *c*, *d* nach Joyner und Knight für die Temperatur von 63° gezeichnet, bei Zimmertemperatur scheint sich nach jener Beobachtung die Dreieckseite *c d* etwas zur Hg-Ecke hin zu verschieben.

Ätzt man die Amalgame mit einer Lösung von 3,8% $FeCl_3$ und 8% HCl, so wird von diesem Ätzmittel nur der Sn–Hg-Mischkristall angegriffen, während die beiden anderen Bestandteile blank bleiben. Schliffbild Fig. 3 (Tafel II) bezieht sich auf das Amalgam, dessen Aussehen nach dem Ätzen mit Jodlösung Fig. 1 zeigt, während Fig. 4 sich auf das Amalgam der Fig. 2 bezieht. Die Menge des

dunkel gefärbten Sn—Hg-Mischkristalls müßte in dem Amalgam Fig. 3 31%, in dem der Fig. 4 24,6% betragen, was nach den Schliffbildern auch ungefähr zuzutreffen scheint. Die Ätzung der Amalgame der Kurven *a g* und *a f* ergibt, daß das dunkle Strukturelement mit abnehmendem Sn-Gehalte abnimmt.

2. Die Erhärtung der Amalgame.

Es sollten für Amalgame aus frischem und gealtertem Feilicht die Erhärtungsgeschwindigkeit und der Endwert der Härte ermittelt werden, und zwar:

a) in Abhängigkeit vom Hg-Gehalte bei gleichem Ag-Gehalte des Feilichts.

b) für die Amalgame, deren Zusammensetzungen durch die Kurven *a g b* und *a f b* (Fig. 1) gegeben sind, aus denen also der Überschuß an Hg durch Abpressen entfernt war.

Auch die Amalgame mit niedrigerem Hg-Gehalte, als er den Kurven *a g b* und *a f b* entspricht, wurden durch dreiminutenlanges Verreiben des Feilichts mit Hg und darauffolgendes Zusammenpressen hergestellt. Die Korngröße des Feilichts betrug 0,04 bis 0,1 mm. Die so erhaltenen Preßstückchen wurden die ersten beiden Tage hindurch im Thermostaten bei 35—37° aufbewahrt und zur Bestimmung der Erhärtungsgeschwindigkeit am ersten Tage alle halben bis ganzen Stunden der Härteprüfung unterworfen. Diese wurde in folgender Weise ausgeführt. Durch Hebelübertragung wurde eine kleine Stahlhalbkugel von 2 mm Durchmesser mit stets demselben Druck — als Last wirkten hier immer 4,35 kg — 1 Minute gegen die polierte Oberfläche des Amalgams gedrückt. Von je vier dadurch entstandenen Eindruckkalotten, deren Inhalt bzw. Durchmesser umgekehrt proportional der Härte ist, wurden die Größen der Durchmesser ($2r$) mittels Okularmikrometers bestimmt und das Mittel hieraus als reziprokes Maß der Härte angegeben. Der Fehler bei diesen Ablesungen ergab sich zu 0,034 mm. Trug man die so erhaltenen Größen der Durchmesser in Abhängigkeit vom Logarithmus der Zeit (Stunden) auf, so ergaben sich Gerade. Aus diesen ließ sich dann leicht die für jedes Amalgam typische Konstante: Abnahme des Durchmessers ($\Delta 2r$) dividiert durch die Änderung des log der Zeit ($\Delta \log t$), als Maß der Erhärtungsgeschwindigkeit ablesen. Der nach einiger Zeit erreichte Endwert der Größe des Eindruckkreises wurde durch mehrmaliges Nachprüfen nach 1—8 Wochen bestätigt.

a) Die Abhängigkeit der Erhärtung vom Hg-Gehalte.

Zur Bestimmung derselben wurden 3 Amalgamreihen untersucht; der Ag-Gehalt des dazu verwendeten Feilichts betrug 73 (Ag_3Sn), 50 und 25% Ag. Fig. 2 gibt die erhaltenen Härtekurven für Amalgame aus frischem und gealtertem Feilicht der Kristallart Ag_3Sn für verschiedene Hg-Gehalte.

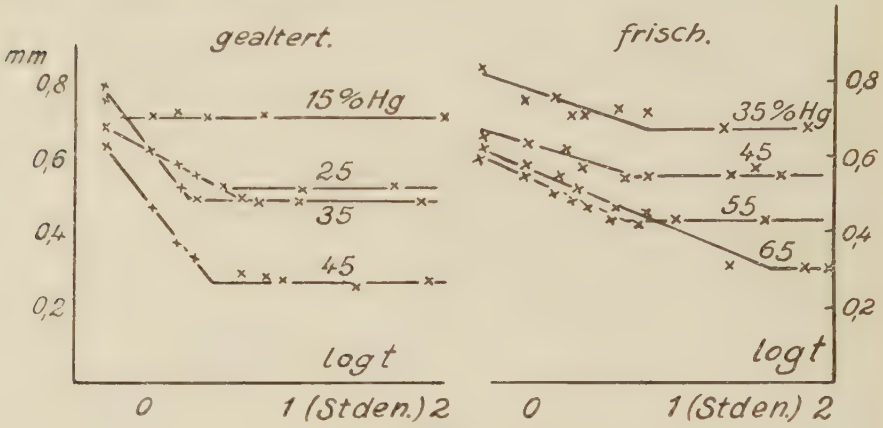


Fig. 2.

Tabelle 2. Ag_3Sn + % Hg.

% Hg	Gealtertes Feilicht			Frisches Feilicht		
	$2r$ in mm		$\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}$	$2r$ in mm		$\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}$
	n. ½ Stde.	Endwert		n. ½ Stde.	Endwert	
15	0,75	0,72	—	—	—	—
25	0,68	0,51	2,3	—	—	—
35	0,80	0,47	4,9	0,85	0,67	1,3
45	0,62	0,27	4,8	0,66	0,55	1,3
55	0,61	0,26	4,5	0,62	0,43	1,8
65	0,64	0,26	5,0	0,62	0,31	1,6
75	0,62	0,26	4,6	0,60	0,32	1,5
	50% Ag, 50% Sn + % Hg					
15	0,90	0,57	4,8	—	—	—
23	—	—	—	0,78	0,78	—
35	1,12	0,46	6,4	—	—	—
45	1,13	0,44	6,6	0,67	0,55	1,8
55	—	—	—	0,74	0,45	2,6
65	—	—	—	0,75	0,44	2,7
	25% Ag, 75% Sn + % Hg					
15	1,4	0,84	4,6	—	—	—
25	—	—	—	1,03	0,80	2,2
35	1,64	0,67	7,1	1,20	0,68	5,0
45	1,56	0,66	7,3	1,27	0,67	4,8

In der Tab. 2 sind die Anfangs- und Endgrößen der Durchmesser der Kugeleindrücke nebst den Erhärtungsgeschwindigkeiten $\left(\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}\right)$ für die Amalgame mit demselben Verhältnis des Sn- und Ag-Gehaltes angegeben.

Der Endwert des Durchmessers des Eindruckkreises nimmt sowohl für Amalgame aus gealtertem als auch aus frischem Feilicht bis zu dem Minimalwert ab, der dem Hg-Gehalte zukommt, welcher nach dem Abpressen eines mit überschüssigem Hg verriebenen Amalgams zurückbleibt. Wenn bei der Herstellung der Amalgame überschüssiges abpreßbares Hg angewandt worden war, wie es bei den Konzentrationen unterhalb der Horizontalen in Tab. 2 der Fall ist, so blieben bei diesen ursprünglich Hg-reichen Amalgamen nach dem Abpressen des Hg Amalgams derselben Zusammensetzung zurück, deren Erhärtungsvorgänge sich natürlich nicht voneinander unterscheiden dürfen. In der Tat liegen die Differenzen der Durchmesser der Eindruckkreise unterhalb der horizontalen Linien innerhalb der Fehlergrenze.

Die Durchmesser der Eindruckkreise werden sowohl durch die Festigkeit, mit der die einzelnen Kristallite im Konglomerat untereinander zusammenhängen, als auch durch die Festigkeit der Kristallite selbst bestimmt. Bei den Hg-reichen Amalgamen waren die Eindruckkreise von einer wirklich kreisförmigen scharfen Kante umgeben, bei den Hg-ärmeren Legierungen war diese Kante unregelmäßiger geformt und nicht selten durchsetzten Risse die Eindruckkalotte. Die Abnahme der Größe der Eindruckkreise mit wachsendem Hg-Gehalte wird also nicht durch eine Änderung der Kristallitenhärte bedingt, sondern wohl hauptsächlich durch eine Zunahme des Zusammenhangs zwischen den Kristalliten. (In der Tat ist die Ritzhärte der Legierung 56 % Ag_3Sn + 44 % Hg kleiner als die der reinen Ag_3Sn-Kristalle; nach der Mohsschen Härteskala kommt der ersteren die Härte 3, der letzteren Legierung 4 zu.) Wir finden so bei den durch Abpressen von überschüssigem Hg hergestellten Amalgamen, die also einen maximalen Hg-Gehalt besitzen, die kleinsten Eindruckkreise; die Konglomeratfestigkeit ist also bei diesen am größten.

Bei geringerem Hg-Gehalte hat auch die Erhärtungsgeschwindigkeit einen kleineren Wert. Bei ganz geringen Hg-Zugaben, wie bei den Amalgamen 85 % Ag_3Sn + 15 % Hg und 50 Ag : 50 Sn + 20 % Hg, war die Erhärtung nach 30 Minuten schon zu Ende.

Wie weiterhin Fig. 2 und Tab. 2 zeigen, ist die Erhärtungsgeschwindigkeit der Amalgame aus frischem Feilicht viel geringer als die der aus gealtertem. Dieser Unterschied ist am größten bei dem Feilicht der Verbindung Ag_3Sn, wo $\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}$ für Amalgame aus gealtertem Feilicht dreimal so groß ist wie für solche aus frischem Feilicht, während bei dem Feilicht mit 25% Ag dies Verhältnis nur noch $1^1/_2$ beträgt. Ferner sind die aus gealtertem Feilicht hergestellten Amalgame nach dem Abpressen von überschüssigem Hg gleich nach der Amalgamation bedeutend weicher als die aus frischem, obwohl sie weniger Hg als jene enthalten; daher altern manche Fabrikanten das Feilicht durch Erhitzen auf 100°, um dadurch eine bequemere Verarbeitung zu erzielen. Obwohl die Amalgame aus gealtertem Feilicht anfänglich weicher sind, so ist die Endhärte bei den abgepreßten Amalgamen doch fast dieselbe für alt und frisch.

b) Die Erhärtung der Amalgame, deren Zusammensetzungen durch die Kurven *a g b* und *a f b* (Fig. 1) gegeben sind.

Die Durchmesser der Eindruckkreise sind für diese Amalgame in Abhängigkeit vom log *t* in Fig. 3 dargestellt. Die Anfangs- und Endwerte der Durchmesser und die Erhärtungsgeschwindigkeiten in Tab. 3.

Tabelle 3.

% Ag des Feilichts	Frisches Feilicht			Gealtertes Feilicht		
	$2r$		$\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}$	$2r$		$\frac{\Delta 2r}{\Delta \log t}$
	n. 30 Min.	Endwert		n. 30 Min.	Endwert	
100	0,80	0,39	1,8	—	—	—
85	0,64	0,39	2	0,81	0,39	4,7
73	0,62	0,32	1,6	0,63	0,26	4,7
67	0,61	0,36	1,9	0,68	0,37	4,8
60	0,56	0,38	2,4	1,03	0,41	6,0
50	0,74	0,45	2,7	1,12	0,45	6,5
40	0,88	0,57	4,0	1,28	0,59	6,8
25	1,25	0,68	5,0	1,60	0,67	7,2

Das Maximum der Härte für Amalgame aus frischem Feilicht auf der Kurve *a f b* und aus gealtertem auf *a g b* liegt in den Schnittpunkten dieser Kurven mit der Geraden, die durch die Hg-Ecke und den Punkt Ag_3Sn geht. Man erhält also die härtesten Amalgame, indem man das Feilicht der Verbindung Ag_3Sn mit Hg verreibt und den Überschuß abpreßt; und zwar ist das Amalgam aus gealtertem Feilicht noch etwas härter als das aus frischem. Mit dem Maximum der Härte fällt jedoch sowohl für Amalgame aus

frischem als auch aus gealtertem Feilicht, wie Tab. 3 und Fig. 3 zeigen, das Minimum der Erhärtungsgeschwindigkeit zusammen. Ganz allgemein zeigt sich auch bei diesen Amalgamen, daß die Erhärtungsgeschwindigkeit bei den aus gealtertem Feilicht hergestellten Legierungen größer ist als bei denen aus frischem.

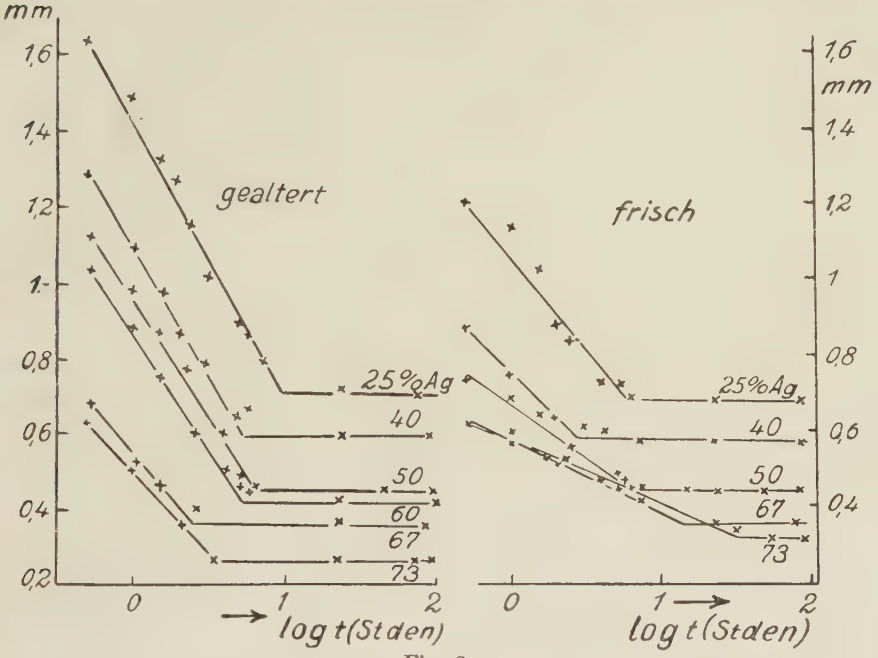


Fig. 3.

Dies erklärt sich folgendermaßen. Die Erhärtung ist bedingt durch die Benetzung des Feilichts mit Hg, die Diffusion des Hg in das Feilicht und die Bildung der entstehenden Kristallarten, Ag_3Hg_4 und SnHg-Mischkristall. Von diesen Vorgängen verursacht die Diffusion des mechanisch zurückgehaltenen Hg, das zuerst noch ein leichtes Verschieben der Legierungsteilchen bei der Beanspruchung des Preßstückes ermöglicht, ein schnelles Anwachsen der Härte, während die Kristallbildung eine geringere Veränderung derselben hervorruft. In den Amalgamen aus frischem Feilicht ist offensichtlich die Diffusion schon bald nach der Herstellung des Amalgams zu Ende; denn trotzdem diese Amalgame einen viel größeren Hg-Gehalt als die aus gealtertem Feilicht besitzen, zeigen sie nach $^1/_2$ Stunde schon größere Härtewerte als jene. Infolge des großen Hg-Gehaltes aber dauert das Anwachsen der Härte, welches durch die Kristallbildung bedingt ist und das wir hier als Erhärtungsgeschwindig-

keit messen, noch einige Zeit an. Bei den Amalgamen aus gealtertem Feilicht dagegen steigt die Härte, da hier infolge der langsamen Diffusion beide Vorgänge nebeneinander verlaufen, von niedrigen Werten schnell zu höheren an und erreicht auch, da infolge geringer Hg-Aufnahme nur wenig Kristallbildung eintritt, schnell den Endwert. Bei den Amalgamen aus gealtertem Feilicht mit 60—73 % Ag, wo das gealterte Feilicht viel weniger Hg aufnimmt als das frische, geschieht dies noch vor den aus frischem Feilicht hergestellten Amalgamen. Bei Verwendung einer Ausgangslegierung mit 50 % Ag werden die Erhärtungszeiten jedoch schon für die Amalgame aus beiderlei Feilicht einander gleich; und bei noch geringeren Ag-Gehalten der verwendeten Ag–Sn-Legierungen, für die der Unterschied in der Aufnahmefähigkeit in frischem und gealtertem Zustande nur noch gering ist, ist die Erhärtung der Amalgame aus frischem Feilicht infolge der schnellen Diffusion zuerst beendet.

Die früher[1]) ermittelte Kurve M_i—M_a (Fig. 1) bezog sich auf Amalgame, die durch längeres Zusammenerhitzen von Ag–Sn-Legierungen und Hg auf höhere Temperaturen (etwa 200°) hergestellt waren. Das Minimum der Durchmesser der Kugeleindrücke liegt auch auf dieser Kurve in ihrem Schnittpunkte mit der Geraden Ag_3Sn—Hg. Die Kurve M_i—M_a schneidet die analoge Kurve der durch Zusammenreiben von gealtertem Feilicht der Ag–Sn-Legierungen hergestellten Amalgame. In diesen Schnittpunkten haben die in verschiedener Weise hergestellten Amalgame dieselbe Zusammensetzung, aber die Kugeleindrücke der durch Erhitzen hergestellten Amalgame sind um rund 0,1 mm kleiner als der durch Zusammenreiben und Pressen hergestellten. In den durch Erhitzen auf 200° erhaltenen Legierungen folgender Zusammensetzung

$$\begin{matrix}60\ \text{Ag}\\40\ \text{Sn}\end{matrix} + 20\,\%\ \text{Hg} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}25\ \text{Ag}\\75\ \text{Sn}\end{matrix} + 19\,\%\ \text{Hg}$$

konnten auch nur 2 Strukturelemente, nicht 3 wie in den bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten, erkannt werden. Beim Ätzen mit Jodlösung färbte sich das Amalgam bei kurzer Einwirkung überhaupt nicht, bei längerer jedoch färbte sich der Strukturbestandteil, der von $FeCl_3$ + HCl nicht angegriffen wird, gleichmäßig dunkel. Diese Amalgame bestehen also aus 2 Strukturelementen, wahrscheinlich einem ternären Mischkristall und einem Sn–Hg-Mischkristall.

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **132** (1923), 174.

3. Die Bruchfestigkeit.

Zur Bestimmung derselben wurden Scheibchen derselben Dicke (1,45 mm) aus den Amalgampreßstückchen hergestellt. Diese wurden dann auf einen durchbohrten Eisenzylinder gelegt und in ihrer Mitte durch einen Druckstift mit planem Ende von 3 mm Durchmesser belastet. Die auf den Druckstift bei Eintreten des Bruchs wirkende Kraft in Kilogramm ist im folgenden als Maß der Bruchfestigkeit angegeben. In der Regel erfolgte beim Auftreten des ersten Risses auch der Bruch des Amalgamscheibchens unter Zertrümmerung desselben.

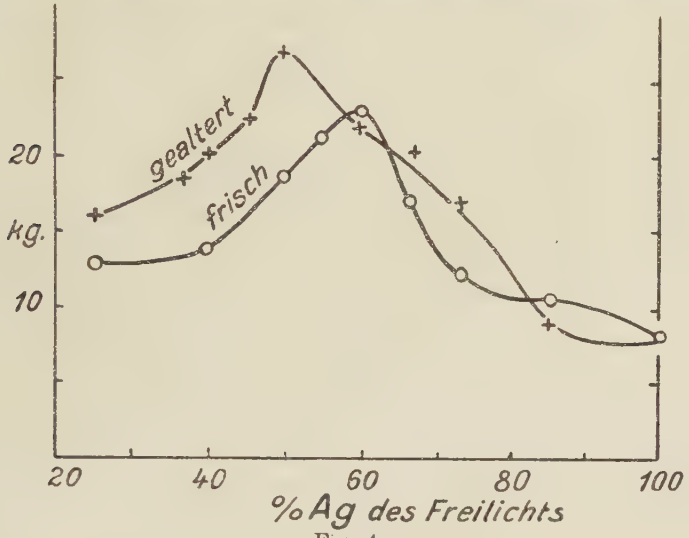


Fig. 4.

Die Amalgame, deren Hg-Gehalt geringer ist als der nach dem Verreiben mit überschüssigem Hg und darauffolgendem Abpressen zurückbleibende Hg-Gehalt, zeigten, wie oben erwähnt, größere und unregelmäßigere Kugeleindrücke als die durch Abpressen hergestellten Amalgame der Kurven *agb* und *afb* (Fig. 1). Die Bruchfestigkeit ist, wie Tab. 4 zeigt, auch bedeutend geringer als bei jenen, was ebenfalls darauf hindeutet, daß die Kristallite dieser Amalgame mit geringem Hg-Gehalte weniger gut zusammenhängen.

In Fig. 4 sind die Lasten in Kilogramm, bei denen der Bruch erfolgte, für die Amalgame der Kurven *agb* und *afb* in Abhängigkeit vom Ag-Gehalte des Feilichts, aus dem sie durch Verreiben und Abpressen hergestellt wurden, dargestellt. Von 50 % bis 0 % Ag ging dem Brechen ein starkes Durchbiegen des Amalgamstückchens voraus.

Tabelle 4.

	Ag_3Sn				50% Ag 50% Sn				25% Ag 75% Sn	
	frisch		gealtert		frisch		gealtert		gealtert	
	% Hg	kg	% Hg	kg	% Hg	kg	% Hg	kg	% Hg	kg
Amalgam mit wenig % Hg. .	45	4,35	35	6,1	25	5,6	15	15,2	15	9,5
abgepreßt . . .	63	12,2	44	17,4	47	19,5	22	27,0	21	16,0

Das Maximum der Bruchfestigkeit liegt für Amalgame aus frischem Feilicht bei einem Ag-Gehalte von 60%, für die aus gealtertem bei einem Ag-Gehalte von 50% des Feilichts; und zwar ist die maximale Bruchfestigkeit bei letzteren noch bedeutend größer als bei den Amalgamen aus frischem Feilicht.

4. Die Volumenänderungen der Amalgame.

Da die spezifischen Volumina der Ag–Sn-Legierungen und des flüssigen Hg bekannt sind, kann man das Anfangsvolumen der Amalgame angeben, die aus dem Feilicht der Ag–Sn-Legierungen und Hg durch Verreiben und Abpressen des überschüssigen Hg hergestellt wurden, und deren Zusammensetzungen durch die Kurven *agb* und *afb* (Fig. 1) gegeben sind. Auch das Endvolumen läßt sich berechnen unter der Voraussetzung, daß sich in den Amalgamen das Gleichgewicht zwischen den drei Kristallarten (Ag_3Sn, Ag_3Hg_4 und 82 Sn–18 Hg) eingestellt hat. Ferner läßt sich das Endvolumen durch Dichtebestimmung direkt ermitteln. Zur Berechnung des Anfangsvolumens wurden die von Maey[1]) aus den Bestimmungen von Mathiessen[2]) abgeleiteten spezifischen Volumina der Ag–Sn-Legierungen benutzt, ebenso das spezifische Volumen der Verbindung Ag_3Hg_4 (0,073 ccm) und des Sn–Hg-Mischkristalls mit 18% Hg (0,125). Diese Bestimmungen wurden an zusammengeschmolzenen Legierungen ausgeführt. Für den Sn–Hg-Mischkristall hat Fenchel[3]) ein größeres Volumen angegeben, doch ist dies Amalgam wahrscheinlich durch Zusammenreiben von Feilicht und Hg hergestellt worden.

Vergleicht man in Tabelle 5 die berechneten Volumina der Amalgame mit den gefundenen, so sieht man, daß die gefundenen durchweg größer sind als die berechneten. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß in den aus Feilicht und Hg hergestellten

[1]) *Z. phys. Chem.* **38** (1901), 299; **50** (1904), 200.

[2]) Poggendorf, *Ann.* **110** (1860), 21.

[3]) loc. cit. 11.

Amalgamen noch Hohlräume vorhanden waren. Demnach müßten die Hohlräume im Sn–Amalgam besonders groß, im Ag–Amalgam besonders klein sein, während sie in den aus frischem Feilicht der Ag–Sn-Legierungen hergestellten Amalgamen im Mittel 5% des gefundenen Endvolumens und in den aus gealtertem Feilicht 3,7% desselben ausmachen. Das Volumen der Hohlräume ist also größer als die berechnete Kontraktion, die bei der Herstellung der Amalgame auftreten sollte, und infolgedessen kann man auf diesem Wege zu keiner Bestätigung der berechneten Endvolumina der Amalgame gelangen.

Tabelle 5.

% Ag des Feil.	Berechn. Volumina in ccm: Anfangs-Vol.	Berechn. Volumina in ccm: End-Vol.	Berechn. Änderung in cmm pro 1 ccm	Gefunden Endvolum. ccm 17°	Differenz gef. — ber. Endvolum. cmm	Beobacht. Vol.-Änd. in cmm pro 1 ccm
			Frisches Feilicht.			
0	0,1212	0,1212	0	0,1426	+21,4	+42,7
25	0,1090	0,1072	−16,5	0,1135	+ 6,3	+ 1,2
40	0,1022	0,0998	−23,5	0,1042	+ 4,4	+ 2,2
50	0,0956	0,0926	−31,2	0,0955	+ 2,9	+ 0,3
60	0,0896	0,0858	−42,2	0,0909	+ 5,1	+ 7,6
67	0,0856	0,0814	−48,8	—	—	+14,0
73	0,0852	0,0812	−47,0	0,0869	+ 5,7	+23,0
100	0,0850	0,0825	−29,4	0,0824	− 0,1	−57,0
			Gealtertes Feilicht.			
25	0,1140	0,1129	− 9,6	0,1177	+ 4,8	− 1,2
40	0,1090	0,1079	−10,0	0,1107	+ 2,8	− 6,8
50	0,1052	0,1040	−11,4	0,1079	+ 3,9	− 8,2
60	0,0999	0,0982	−17,0	0,1026	+ 4,4	− 6,2
67	0,0957	0,0935	−22,9	—	—	− 1,2
73	0,0886	0,0854	−36,0	0,0890	+ 3,6	− 5,6

Aus diesem Grunde wurden die Volumenänderungen beim Erhärten der Amalgame im Dilatometer verfolgt. Dieses bestand aus einem Glaskölbchen (4 ccm) zur Aufnahme des Preßstückes, das mit einer eingeschliffenen Meßkapillare verschlossen wurde. (1 mm der Kapillare = 0,26 cmm). Ein Dilatometer, das auf diese Weise mit der Meßkapillare verbunden war, mußte gewählt werden, um nicht beim Einschmelzen des Amalgams dasselbe zu erhitzen. Als Sperrflüssigkeit diente bei den Amalgamen aus Feilicht mit 0—40% Ag Wasser, bei höheren Ag-Gehalten Toluol, da an diesen Amalgamen unter Wasser Luftbläschen auftraten. Die Preßstücke wurden mit der Füllflüssigkeit durch Evakuieren imprägniert. Der Schliff wurde bei Verwendung von Wasser als Sperrflüssigkeit mit Luftpumpenfett und Picein abgedichtet; bei Anwendung von Toluol geschah

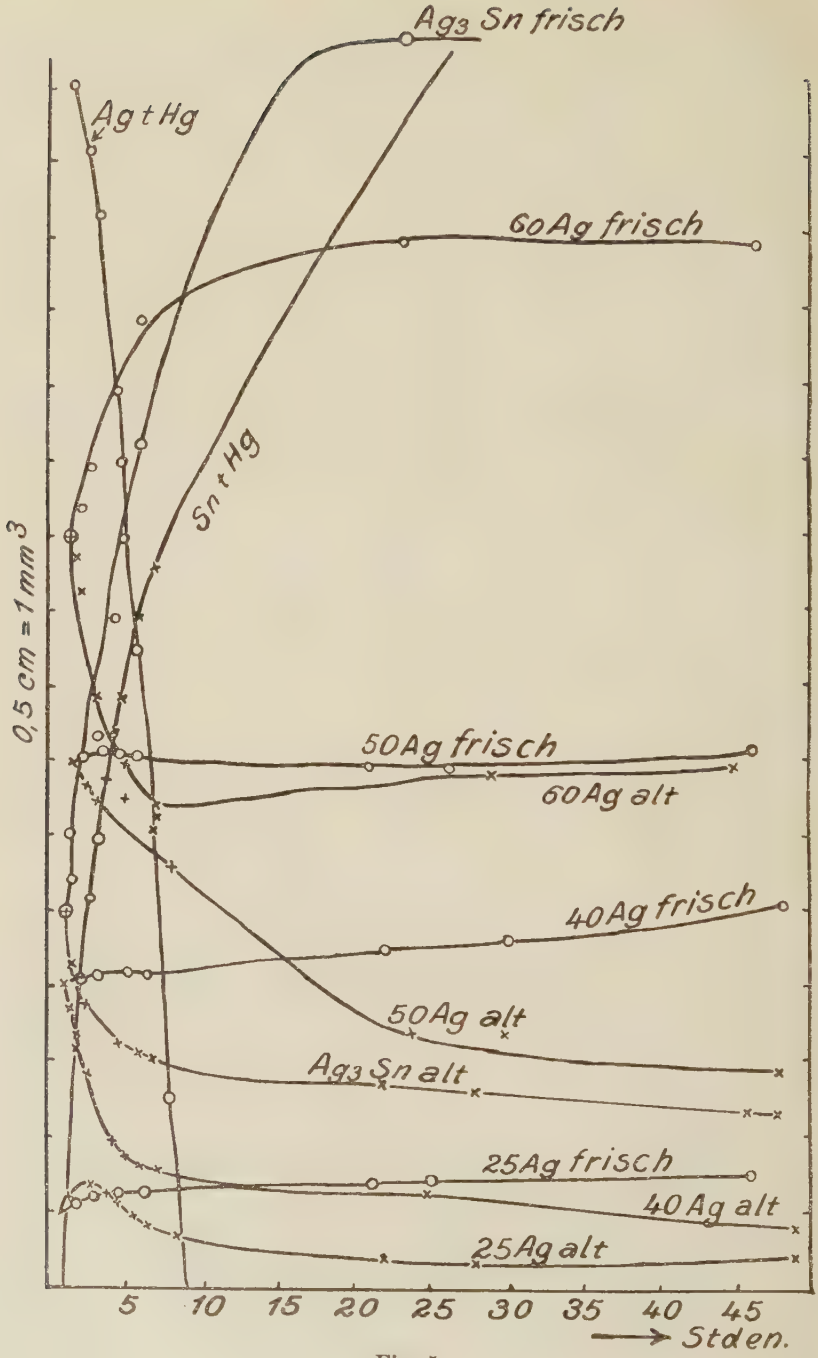

Ag3 Sn frisch
Ag t Hg
60Ag frisch
Sn t Hg
0,5 cm = 1 mm3
50Ag frisch
60Ag alt
40Ag frisch
50Ag alt
Ag3 Sn alt
25Ag frisch
40Ag alt
25Ag alt
5
10
15
20
25
30
35
40
45
Stden.

Fig. 5.

dies mittels Leim und einer diesen schützenden Piceinschicht. Um ein Verdunsten der Sperrflüssigkeit bei der Temperatur von 35,6° des Thermostaten, in dem das Dilatometer während der Beobachtungsdauer aufbewahrt wurde, zu vermeiden, wurde die oben erweiterte Kapillare nach dem Einstellen des Meniskus mit einem Kork verschlossen. Die erste Ablesung erfolgte nach ungefähr einer Stunde. Die Hauptveränderungen, die, wie die Kurven Fig. 5 zeigen, ziemlich regelmäßig verlaufen, erfolgten in den ersten 24 Stunden. Sie wurden bis zu 10 Tagen weiter beobachtet, jedoch waren sie in den letzten Tagen sehr gering oder zeigten auch hin und wieder Unregelmäßigkeiten, die wohl auf nach 3—4 Tagen entstehende Undichtigkeiten zurückzuführen sind.

Die in den ersten 50 Stunden aufgetretenen Volumenänderungen, ohne die in der ersten Stunde nicht beobachteten Änderungen, sind in Kubikmillimeter pro 1 ccm Preßstück in Tabelle 5 wiedergegeben. Das Sn–Amalgam dehnt sich während der Erhärtung aus, das Ag–Amalgam dagegen zieht sich zusammen. Die ternären Amalgame aus frischem Feilicht zeigen von der ersten bis zur 50. Stunde Ausdehnung, während die aus gealtertem Feilicht Schrumpfung zeigen. In Fig. 5 sind die Volumenänderungen der Amalgame in Kubikmillimeter für 1 ccm in Abhängigkeit von der Zeit, beginnend 1 Stunde nach Herstellung des Amalgams, dargestellt. Man sieht, daß sich die Amalgame aus frischem Feilicht ziemlich regelmäßig ausdehnen, während die aus altem die entgegengesetzte Veränderung erleiden. Besonders groß ist der Unterschied bei dem Feilicht der Kristallart Ag_3Sn (73% Ag).

Auch Black[1]) hat früher schon ähnliche Beobachtungen gemacht. Er bestimmte die Längenänderungen der Amalgame mittels eines Fühlhebers während der Erhärtung und fand im allgemeinen anfänglich eine Verkürzung der Amalgamstäbe, der dann eine Ausdehnung folgte. Die von ihm ermittelten Werte in Teilstrichen seines Apparates sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Man ersieht, daß bei den aus frischem Feilicht hergestellten Amalgamen nur eine geringe Kontraktion aber große Ausdehnung erfolgte, während bei denen aus altem Feilicht die Kontraktion überwog.

Diese Beobachtungen entsprechen den Resultaten der dilatometrischen Bestimmungen. Diese Befunde werden weiterhin noch durch die zahlreichen Beobachtungen Grays[2]) bestätigt, der den

[1]) loc. cit.

[2]) A. Gray, Vol. Chang. Accomp. Sol., Chem. Comb. and Cryst. in Amalg. (1923).

Einfluß der Herstellungsweise auf die Volumenänderungen untersuchte. Der Unterschied in den Volumenänderungen der Amalgame aus frischem und gealtertem Feilicht kann danach auf Folgendes zurückgeführt werden.

Tabelle 6.

% Ag des Feil.	Frisches Feilicht		Altes Feilicht	
	Verkürzung	Ausdehnung	Verkürzung	Ausdehnung
40	6	7	9	3
45	4	8	7—11	1
50	2	2—4	10—17	0—1
55	2	2	10—18	0
60	1—3	0	10—17	0
70	0	14—20	5—7	0
72	0	28—42	0—3	0—4
75	0	40—60	0	6—8

Das frische Feilicht wird von Hg viel schneller benetzt als das alte, infolgedessen kann die Diffusion des Hg in die Legierung, die mit einer bedeutenden Volumenverkleinerung verbunden ist, sich in den Amalgamen aus frischem Feilicht schneller vollziehen als in denen aus altem Feilicht. Schon 1 Stunde nach Herstellung der Amalgame ist dieser Prozeß fast zu Ende verlaufen, während er bei denen aus gealtertem Feilicht viel langsamer erfolgt. Die Bildung der drei Kristallarten aus der ternären Mischung erfolgt nun unter Volumenvergrößerung. Daher finden sich bei den Amalgamen aus frischem Feilicht Ausdehnungen, da die Volumenverkleinerungen sich schon während der Herstellung und der 1. Stunde abgespielt haben. Bei den Amalgamen aus gealtertem Feilicht verlaufen Diffusion und Bildung der Kristallarten gleichzeitig, wobei im allgemeinen die Verkleinerung die Vergrößerung des Volumens überwiegt. Dafür spricht auch das Auftreten eines Minimums auf der Kurve des Amalgams aus gealtertem Feilicht mit 60% Ag. Das Maximum auf der Kurve des Amalgams aus gealtertem Feilicht mit 25% Ag kann darauf zurückgeführt werden, daß anfänglich die Volumenvergrößerung bei der Bildung des Sn–Hg-Mischkristalles die Verkleinerung bei der Diffusion des Hg in die Ag_3Sn-Kristalle bei diesem Amalgam überwiegt. Schließlich sind die Volumenvergrößerungen der Amalgame aus frischem Feilicht mit 25—50% Ag sehr klein und geringer als die Volumenverkleinerungen der Amalgame aus dem gealterten Feilicht derselben Zusammensetzung.

Zusammenfassung 1—4.

Die für die Verwendung der Amalgame als Zahnplomben wichtigsten Eigenschaften übersieht man in folgender Tabelle 7.

Tabelle 7.

% Ag des Feil.	Frisches Feilicht: $2r$	Bruchfestigkeit in kg	Vol.-Änd. in cmm pro 1 ccm	Altes Feilicht: $2r$	Bruchfestigkeit in kg	Vol.-Änd. in cmm pro 1 ccm
73	0,32	12	+23,0	0,26	17	−5,6
67	0,36	17	+14,0	0,37	20	−1,2
60	0,38	23	+ 7,6	0,41	22	−6,2
55	0,39	21	—	0,42	—	—
50	0,45	19	+ 0 3	0,45	27	−8,2
40	0,57	14	+ 2,2	0,59	20	−6,8

Obwohl bei den Amalgamen aus dem Feilicht der Kristallart Ag_3Sn (73% Ag) der Durchmesser des Eindruckkreises ($2r$) am kleinsten ist, — die betreffenden Amalgame also am härtesten, — so empfehlen sie sich doch wegen ihrer kleinen Bruchfestigkeit und größeren Volumenänderungen nicht zur Anwendung. Größere Bruchfestigkeit und geringere Volumenveränderungen zeichnen dagegen die Amalgame aus frischem Feilicht mit 50—60% Ag aus. Diese sind den Amalgamen aus gealtertem Feilicht, die noch eine größere Bruchfestigkeit zeigen, wohl noch vorzuziehen, da sie kleine Ausdehnungen zeigen, während bei jenen stets Volumenverkleinerungen auftreten, durch die leicht eine Lockerung der Plombe im Zahn bedingt wird. Außerdem ist die Härte der Amalgame aus frischem Feilicht nach der ersten halben Stunde schon bedeutend größer als die der Amalgame aus gealtertem Feilicht. Allerdings erreichen die aus dem gealterten Feilicht mit 50% Ag hergestellten Amalgame die Endhärte gerade so schnell, da sie viel weniger Hg als jene aus frischem Feilicht hergestellten enthalten.

5. Unterschiede im Verhalten von harten und weichen metallischen Körpern zu Hg.

a) Nachdem zuerst Black[1]) die starke Abnahme der Aufnahmefähigkeit für Hg des Ag_3Sn-Feilichts beim Altern nachgewiesen hatte, sind hauptsächlich von Joyner und Knight[2]) hierüber Untersuchungen angestellt worden. Sie zeigten, daß durch Erhitzen des Feilichts der gealterte Zustand schnell erreicht werden kann. Ein frisches Feilicht nimmt nach 20 Minuten langem Erhitzen auf 100° ebensoviel Hg auf wie ein Feilicht, das 6 Monate lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt ist. Die Fähigkeit Hg aufzunehmen, hängt daher auch von der Temperatur ab, auf die sich das Feilicht während seiner Herstellung erwärmt. Sie bewiesen ferner, daß das Altern

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

nicht durch eine Oxydation der Oberfläche verursacht wird; denn es tritt sowohl beim Erhitzen im Vakuum als auch in H_2- und CO-Atmosphäre ein. Außerdem ist das Altern von keiner Gewichtszunahme begleitet, verursacht jedoch eine Zunahme der Dichte des Feilichts.

Diese Abnahme der Dichte beim Feilen eines Metalles und die Wiederzunahme beim Erhitzen des Feilichts ist eine allgemeine Erscheinung, wie die Versuche von Lowry und Parker[1]) zeigen. Diese Forscher bestimmten pyknometrisch die Dichten des kompakten Metalles, des frischen und des erhitzten Feilichts. Tabelle 8 gibt einige ihrer Versuchsresultate wieder.

Tabelle 8.

Metall	Dichteänderung in % durch Feilen	durch Erhitzen
Sb	−0,48	+0,12
Cd	−0,22	+0,08
Ag	−0,16	+0,10
Ag_3Sn	−0,92	+0,64
AgCd 30 70	—	+0,15

Analog zu den Versuchsergebnissen Kahlbaum und Sturms[2]), die solche Bestimmungen an kaltgezogenen und erhitzten Drähten ausführten, fanden sie also, daß das kaltbearbeitete Metall (frisches Feilicht) eine geringere Dichte als das kompakte Metall besitzt. Beim Erhitzen des Feilichts nimmt dieselbe infolge Rekristallisation wieder zu, erreicht jedoch im allgemeinen nicht wieder die ursprüngliche Größe. Besonders groß sind diese Veränderungen bei der Kristallart Ag_3Sn. Die Zunahme der Dichte des Feilichts dieser Kristallart, die beim Erhitzen auf 100° 0,26% beträgt, erhöht sich beim Erhitzen auf 350° noch um 0,38%.

Im Anschluß an diese Angaben wurden für das Feilicht der Ag_3Sn-Kristalle, sowie des Ag und der Ag–Cd-Legierung mit 30% Ag die Aufnahmefähigkeit für Hg im frischen und gealterten Zustande untersucht. Frisches und im H_2-Strome erhitztes Feilicht wurden mit überschüssigem Hg verrieben, unter bestimmtem Druck abgepreßt und das Preßstück zurückgewogen. Die Resultate gibt Tab. 9 wieder.

Man ersieht, daß auch hinreichend hoch erhitztes Ag- und Ag–Cd-Feilicht eine kleinere Aufnahmefähigkeit für Hg haben als

[1]) *Journ. of the Chem. Soc. of London* **107** (1915), 1005 u. 1160.
[2]) *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 217.

frisches. Für das Feilicht der Kristallart Ag_3Sn ist die Aufnahmefähigkeit nach dem Erhitzen auf 350° noch geringer als nach dem Altern bei 100°.

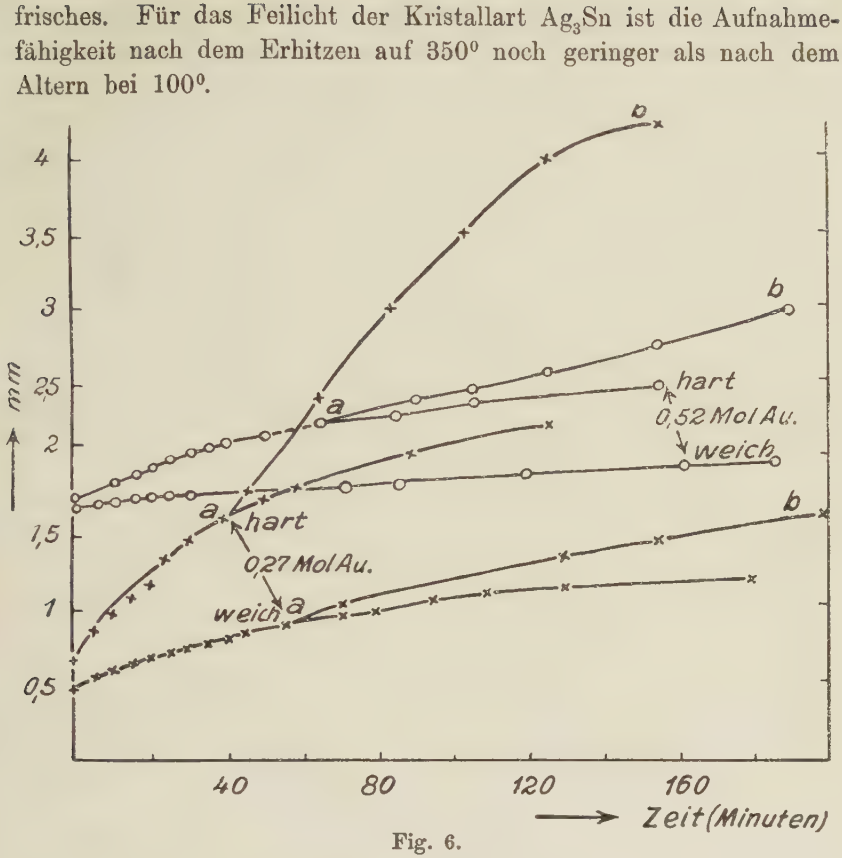


Fig. 6.

Tabelle 9.

	g Hg pro 1 g Feilicht			
	frisch	Erhitzt auf		
		100°	180°	350°
Ag	0,82	—	—	0,62
Ag_3Sn	1,70	0,78	—	0,47
Ag-Cd 30 : 70	1,22	—	1,07	—

b) Die erste Bedingung für die Aufnahme von Hg durch festes Metall oder Feilicht ist, daß es von Hg benetzt wird. Infolgedessen wurden an Ag–Au-Legierungen im harten und weichen Zustande, die sich bekanntlich in diesen beiden Zuständen auch in ihrer Farbe unterscheiden, Versuche über ihre Benetzbarkeit durch Hg angestellt. Auf die gereinigten Oberflächen je zweier solcher Blättchen wurde ein Hg-Tropfen von gleicher Größe gebracht. Fast

momentan kehrt sich das Vorzeichen des Randwinkels des Tropfens um, und das Hg beginnt sich ziemlich gleichmäßig auf der Ebene der Legierung auszubreiten. Indem der Tropfen sich verbreitert und flacher wird, bildet sich um ihn herum ein Hof einer sehr dünnen Hg-Schicht. In Fig. 6 sind für die beiden Ag–Au-Legierungen mit 0,27 und 0,52 Mol Au die Durchmesser des Tropfens in Abhängigkeit von der Zeit (Minuten) angegeben. Die Kurven *a*—*b* beziehen sich auf den Durchmesser von Tropfen + Hof.

Innerhalb 1—3 Tagen breitet sich das Hg-Tröpfchen gleichmäßig über die Ebene der Legierung aus, es entstehen Kristallisationszentren, und langsam bedeckt sich die Oberfläche mit Kristallen. Während bei der Legierung mit 0,52 Mol Au ein Gemenge kleiner heller und dunkler Kristalle sich ausschied, wuchsen bei dem Blättchen mit 0,27 Mol Au von den Zentren aus lange Nadeln eines wahrscheinlich ternären Amalgams. Die Oberfläche der Legierung hatte dann (Fig. 5, Tafel II) das Aussehen eines Schnittes durch ein Konglomerat gebildet aus Polyedern sphärolytischer Struktur. Über den Vorgang und die Dauer dieses Prozesses gibt folgende Zusammenstellung eine Übersicht.

Mol Au		1. Tag	2. Tag	3. Tag
0,27	hart	Alles kristallisiert	—	—
	weich	Noch flüssiges Hg	Einzelne Kristalle	Alles kristallisiert
0,52	hart	„ „ „	Alles kristallisiert	—
	weich	„ „ „	Noch flüssiges Hg	Alles kristallisiert

Fig. 5 und 6 (Tafel II) geben das Aussehen der Legierungsoberflächen nach 17 Stunden für die harten und weichen Blättchen mit 0,27 Mol Au wieder. Während bei dem harten der Endzustand schon einige Zeit erreicht ist, zeigen sich auf dem anderen erst die Kristallisationszentren.

Auch auf einem harten und weichen Ag-Blech war ein sehr erheblicher Unterschied in der Ausbreitung des Hg-Tropfens zu beobachten. Dieselbe erfolgte auf dem harten bedeutend schneller als auf dem weichen. Allerdings ist hier zu bemerken, daß beim Erhitzen die Oberfläche des Bleches durch kleine Auswüchse aus der Ebene der Legierung matt geworden war. Dasselbe gilt von Ag–Zn-Legierungen mit 0,7 und 0,8 Mol Ag. Auf einem harten und weichen Au-Blech ergab sich kein Unterschied in der Ausbreitung.

Gleiche Versuche wurden sodann mit Legierungen der Kristallart Ag_3Sn angestellt. Während auf die Schlifffläche der einen Hälfte

des Regulus nach dem Polieren, das ja auch eine Kaltbearbeitung der Oberfläche darstellt, der Hg-Tropfen aufgelegt wurde, geschah dies bei der anderen Hälfte nach zweistündigem Erhitzen auf 100° im H_2-Strom. In Fig. 7 sind für die beiden Legierungsoberflächen die Größen der Hg-Tropfen in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt.

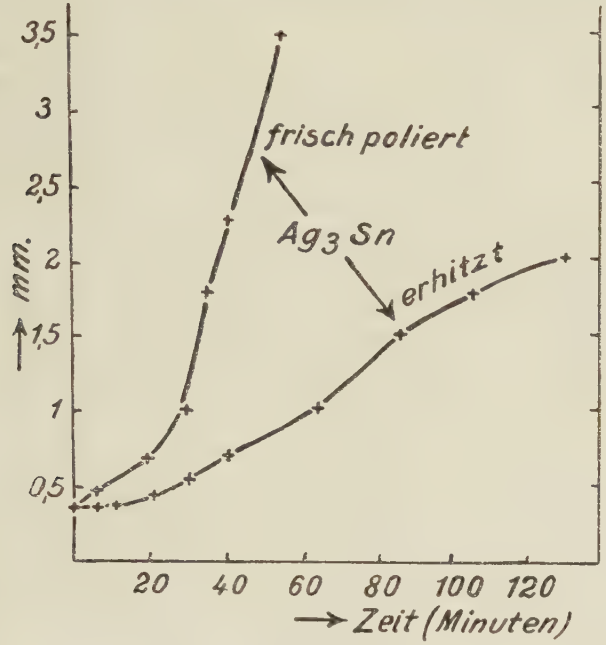


Fig. 7.

Entsprechend der Verringerung der Aufnahmefähigkeit für Hg des Ag_3Sn-Feilichts nach dem Erhitzen bedingt auch hier das Erhitzen, obwohl beide Schliffflächen dasselbe Aussehen hatten, eine Verlangsamung der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Die Kristallisation begann bei dem polierten nach 30 Minuten, bei dem erhitzten Regulus nach 50 Minuten und war nach $3^1/_2$ bzw. 5 Stunden beendet. Die Mikrophotographien 7 und 8 (Tafel II) geben das Aussehen der Oberflächen des polierten und erhitzten Regulus nach $2^1/_2$ Stunden wieder.

c) Mit der Benetzbarkeit und der Ausbreitungsgeschwindigkeit hängt auch das Fließen von Hg durch metallische Drähte und Stäbe zusammen. Henry[1]) und Horsford[2]) beobachteten, daß Hg in ge-

[1]) *Bibl. un.* (II) **29** (1841), 175.
[2]) *Am. Journ. sci.* (2) **13** (1852), 305.

gossenen Pb-Stangen langsam in die Höhe steigt. Wurde der gegossene Stab heberförmig gebogen und das eine Ende desselben in Hg hineingehängt, so floß das Hg durch den Stab und tropfte am Ende des langen Heberarmes ab. Die Menge des in einer bestimmten Zeit durchlaufenden Hg hing ab von der Eintauchtiefe des kürzeren Heberarmes und der Zeit. Nach einiger Zeit wird ein Maximalwert erreicht, da auskristallisierende Pb–Hg-Mischkristalle das Fließen in dem Stabe hemmen. Für gezogene oder gehämmerte Pb-Stangen fanden sie eine geringere Durchlässigkeit als für gegossene. Für Au- und Ag-Stangen wurde ein viel langsameres Durchfließen als beim Pb beobachtet. Zn, Cd lassen dieses Hebern überhaupt nicht, Sn nur für kurze Zeit zu, da sie zu schnell aufgelöst werden, bzw. durch auskristallisierende Sn–Hg-Mischkristalle mürbe werden und zerbröckeln. Fe, Pt, Cu und Messing saugen Hg nicht auf.

Im folgenden sind einige Versuche über das Fließen von Hg in harten und rekristallisierten Ag-Drähten mitgeteilt. Ein Ag-Draht wurde zu einem Heber gebogen, nach Reinigung sein kurzes Ende in ein mit Hg gefülltes Röhrchen geführt und durch einen Kork im Gläschen fest verklemmt. Nach 36—48 Stunden — bei harten und weichen Drähten nach gleicher Zeit — erschienen dann am unteren Ende des langen Heberarmes Hg-Tropfen. Das in gleichen Zeiten durchgeflossene Hg wurde gewogen und die Röhrchen, zum ersten Male nach 8 Tagen, mit Hg aufgefüllt. In der Tab. 10 sind die Mengen durchgeflossenen Hg für Drähte von 0,55, 1,1, 2,2 mm Dicke und gleichen Dimensionen der Länge (8,2 cm), der Eintauchtiefe (0,7 cm) und des Unterschiedes zwischen kurzem und langem Heberarm von 3,7 cm wiedergegeben.

Tabelle 10.

Anzahl der Tage	Dicke:						
	0,55 mm		1,1 mm			2,2 mm	
	hart	2 Std. 600°	hart	2 Std. 160°	2 Std. 600°	hart	2 Std. 600°
5	0,83	0,34	0,25	0,22	0,09	0,23	0,15
3	0,92	0,33	0,33	0,33	0,12	0,26	0,36
3	1,77	0,67	1,03	0,86	0,26	1,33	0,95
3	1,96	0,72	1,21	1,03	0,29	1,46	1,26
3	1,80	0,57	1,67	1,17	0,48	1,28	1,28
3	1,97	0,76	1,85	1,56	0,58	1,57	1,46
3	—	—	1,82	1,76	0,64	—	—

Je mehr der Draht enthärtet ist, um so weniger durchlässig ist er, wie hieraus hervorgeht, für flüssiges Hg. Bei den Drähten

mit 2,2 mm Durchmesser verschwindet dieser Unterschied. Unerwarteterweise ergibt sich gar keine Abhängigkeit der Menge des durchgeflossenen Hg von der Dicke der Drähte. Für den harten Zustand ist die Menge bei diesen Versuchen am größten für den dünnsten Draht. Obwohl es sehr unwahrscheinlich ist, daß das Hg an der Oberfläche des Drahtes herabrinnt, wurde der längere Heberarm eines weichen und harten Drahtes auf 2 cm Länge mit Asphaltlack bestrichen. Auf dem Ringe war keine Spur von Hg zu sehen und die Menge des durchgeflossenen Hg war fast dieselbe wie für die Drähte ohne Bedeckung der Oberfläche. Der Unterschied zwischen hartem und weichem Draht blieb ebenfalls unverändert.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß im harten Silberdraht mehr Kanäle vorhanden sind als im weichen, ferner, daß die Benetzungsfähigkeit von hartem Silber und überhaupt von Metallen im allgemeinen nach der Kaltbearbeitung größer ist als im weichen Zustande. Aus diesem Grunde kann also auch das frische Feilicht der Kristallart Ag_3Sn, das sich im Zustande hochgradiger Kaltbearbeitung befindet, mehr Hg aufnehmen als das durch Erhitzen gealterte Feilicht.

Die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung des Amalgams, bestehend aus den drei bekannten Kristallarten, aus frischem Feilicht größer ist als aus gealtertem, ist nicht zu entscheiden; denn da schon der erste Vorgang, die Benetzung des Feilichts mit flüssigem Hg, bei frischem und gealtertem Feilicht mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft, so werden aus diesem Grunde schon die Diffusion des Hg ins Feilicht und die ihr folgenden Reaktionen viel eher beendet sein.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. Gustav Tammann ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für die stete Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Lebenslauf.

Ich, Otto Dahl, geboren am 5. August 1899 zu Unternie (Kreis Wipperfürth, Rheinland), besuchte die Volksschule zu Kreuzberg und von Quarta ab das Gymnasium zu Wipperfürth, das ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von 1917 an Soldat, geriet ich August 1918 schwer verwundet in französische Gefangenschaft, aus der ich Februar 1920 zurückkehrte. Von Ostern 1920 bis jetzt studierte ich Chemie, und zwar mit Ausnahme des Sommersemesters 1920, das ich in Bonn verbrachte, stets in Göttingen. Nach Bestehen des anorganischen und organischen Verbandsexamens arbeitete ich von Ostern 1923 bis Herbst 1924 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität auf Anregung von Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. Tammann an der Abfassung der vorliegenden Arbeit. Während meines Studiums hörte ich Vorlesungen bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Tammann, Windaus, Franck, Benrath, Jander, Mügge, Pohl, Reich, Remy, Rimbach, Runge, Vogel, Zsigmondy.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu stetem Dank verpflichtet.

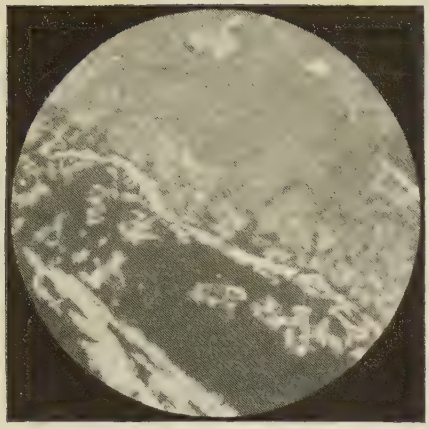


Fig. 1. 80 % Pb, 15 % Zn, 5 % Sb.
Geätzt mit verd. HCl. 55 × vergr.

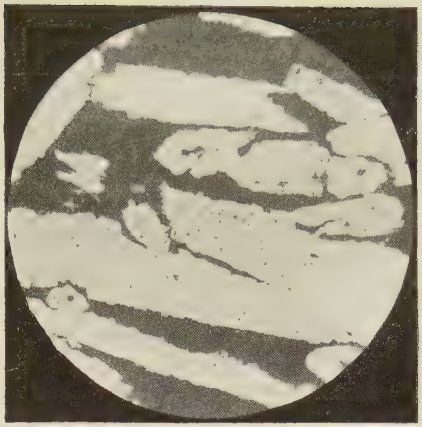


Fig. 2. 50 % Pb, 50 % Zn_3Sb_2.
Ungeätzt. 55 × vergr.

Fig. 3. 35 % Pb, 65 % ZnSb.
Geätzt mit $(NH_4)_2S_2O_8$. 55 × vergr.

Fig. 4. 70 % Pb, 30 % ZnSb.
Geätzt mit $(NH_4)_2S_2O_8$. 55 × vergr.

Fig. 5. 80 % Pb, 2,5 % Zn, 17,5 % Sb.
Geätzt mit $(NH_4)_2S_2O_8$. 55 × vergr.

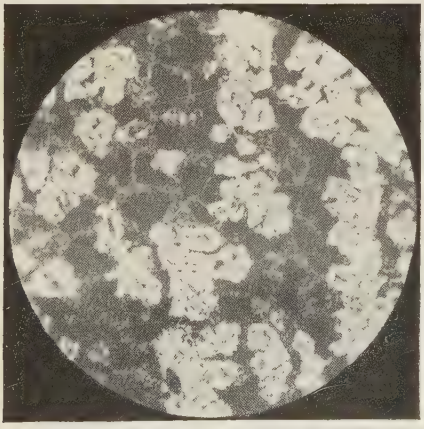
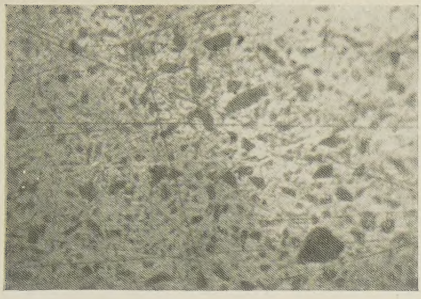
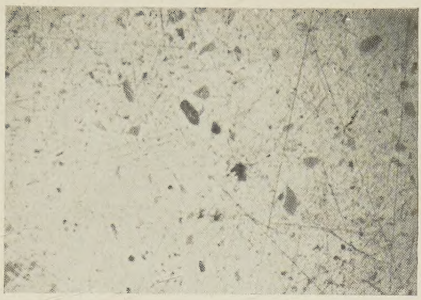


Fig. 6. 80 % Pb, 6 % Zn, 14 % Sb.
Geätzt mit $(NH_4)_2S_2O_8$. 55 × vergr.

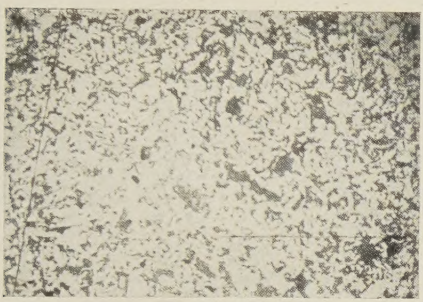
Dahl, Diss.
Verlag von Leopold Voss in Leipzig.



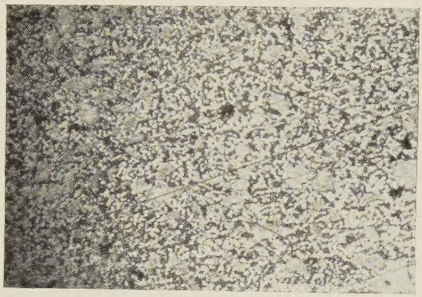
50% Ag
50% Sn $+ 20\%$ Hg. Fig. 1. Geätzt mit Jodlösung. 70 × v.



50% Ag
50% Sn + 47 Hg. Fig. 2. Geätzt mit Jodlösung. 70 × v.

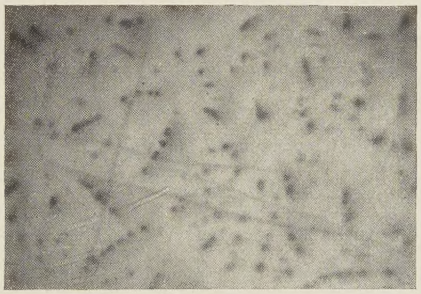


50% Ag
50% Sn $+ 20\%$ Hg. Fig. 3. Geätzt mit $HCl + FeCl_3$. 70 × v.



50% Ag
50% Sn $+ 47\%$ Hg. Fig. 4. Geätzt mit $HCl + FeCl_3$. 70 × v.

0,27 Mol Au
0,73 Mol Ag Fig. 5. hart + Hg nach 17 St. 50 × v.



0,27 Mol Au
0,73 Mol Au Fig. 6. erhitzt + Hg n. 17 St. 50 × v.

Fig. 7.
Ag_3Sn poliert + Hg nach $2^1/_2$ St. 50 × v.

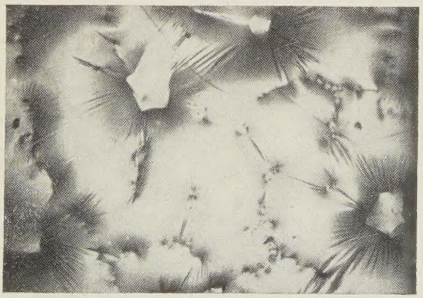


Fig. 8.
Ag_3Sn pol. u. erh. + Hg n. $2^1/_2$ St. 50 × v.

Dahl, Diss.
Verlag von Leopold Voss in Leipzig.